



Universidade de Aveiro  
Departamento de Química

***Distribuição, Reactividade e Transporte  
do Mercúrio na Ria de Aveiro***



Maria Eduarda da Cunha Pereira

1996

# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	vii
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	x
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ENQUADRAMENTO DO TRABALHO.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. SISTEMAS ESTUARINOS: CARACTERÍSTICAS E CONTAMINAÇÃO</b>	
<b>COM METAIS.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1. Principais processos físico-químicos em zonas estuarinas .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.2. Presença de metais em sistemas estuarinos .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.3. Caracterização das espécies dissolvidas dos metais.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2.4. Caracterização da fracção particulada (em suspensão ou</b>	
<b>sedimentada) e dos metais associados .....</b>	<b>15</b>
1.2.4.1. Tamanho das partículas .....	16
1.2.4.2. Matéria orgânica.....	17
1.2.4.3. Óxidos de ferro e manganês.....	18
1.2.4.4. Deposição e transporte da matéria particulada .....	20
1.2.4.5. Extracção de metais da fracção particulada.....	21
<b>1.2.5. Equilíbrios entre a fracção particulada e a fracção dissolvida .....</b>	<b>23</b>
1.2.5.1. Retenção e remobilização de metais da fracção particulada .....	24
1.2.5.2. Coeficiente de distribuição dos metais.....	26
<b>1.3.MERCÚRIO COMO POLUENTE EM SISTEMAS AQUÁTICOS.....</b>	<b>28</b>
<b>1.3.1. Introdução .....</b>	<b>28</b>
<b>1.3.2. Usos actuais e emissões de mercúrio para o ambiente .....</b>	<b>31</b>
<b>1.3.3. Principais transformações do mercúrio.....</b>	<b>33</b>
<b>1.3.4. Diagramas de estabilidade para algumas espécies de mercúrio .....</b>	<b>35</b>
<b>1.3.5. Principais formas de mercúrio na fracção particulada.....</b>	<b>37</b>

<b>1.3.6. Níveis de concentração de mercúrio na fracção dissolvida, na fracção particulada em suspensão e nos sedimentos de diversos estuários</b> .....	39
1.3.6.1. Concentrações de mercúrio dissolvido .....	40
1.3.6.2. Concentrações de mercúrio na fracção particulada em suspensão .....	41
1.3.6.3. Concentrações de mercúrio nos sedimentos .....	41
<b>1.3.7. Legislação existente sobre contaminação com mercúrio</b> .....	43
<b>1.4. RIA DE AVEIRO: PROBLEMAS DE POLUIÇÃO</b> .....	45
<b>1.4.1. Descrição geral da Ria</b> .....	45
<b>1.4.2. Actividades desenvolvidas na região da Ria e alterações na qualidade do seu ambiente</b> .....	49
<b>1.4.3. Estudos realizados sobre a Ria</b> .....	51
<b>1.4.4. Poluição da Ria de Aveiro com mercúrio</b> .....	58
1.4.4.1. Níveis de contaminação das águas .....	61
1.4.4.2. Níveis de contaminação dos sedimentos.....	61
1.4.4.3. Níveis de contaminação do biota.....	63
1.4.4.4. Níveis de contaminação do cabelo .....	65
1.4.4.5. Níveis de contaminação dos solos e plantas.....	66
1.4.4.6. Níveis de contaminação da atmosfera.....	67
<b>1.5. IDENTIFICAÇÃO E JUSTIFICAÇÃO DOS OBJECTIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO</b> .....	68
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	71
<b>2.1. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM</b> .....	72
<b>2.1.1. Descrição da área de estudo</b> .....	72
<b>2.1.2. Estratégia e metodologia de amostragem</b> .....	78
<b>2.1.3. Locais de amostragem</b> .....	82
<b>2.1.4. Períodos de amostragem</b> .....	85
<b>2.1.5. Condições atmosféricas e de maré nos períodos de amostragem</b> .....	87

<b>2.2. TRABALHO DE CAMPO E DE LABORATÓRIO</b> .....	89
<b>2.2.1. Lavagem do material</b> .....	89
<b>2.2.2. Qualidade dos reagentes</b> .....	89
<b>2.2.3. Equipamento utilizado</b> .....	90
<b>2.2.4. Amostragem</b> .....	90
2.2.4.1. Águas e matéria particulada em suspensão .....	90
2.2.4.2. Determinação <i>in situ</i> das características físico-químicas da água .....	92
2.2.4.3. Sedimentos .....	93
<b>2.2.5. Tratamento prévio das amostras</b> .....	95
2.2.5.1. Fracção dissolvida .....	95
2.2.5.2. Matéria particulada em suspensão .....	96
2.2.5.3. Sedimentos .....	98
<b>2.2.6. Análises efectuadas e métodos de análise</b> .....	103
2.2.6.1. Fracção dissolvida .....	103
2.2.6.2. Matéria particulada em suspensão .....	105
2.2.6.3. Sedimentos .....	106
<b>2.2.7. Ensaio laboratoriais de dessorção e de adsorção de mercúrio</b> .....	112
2.2.7.1. Ensaio de dessorção .....	113
2.2.7.2. Ensaio de adsorção .....	115
<b>2.2.8. Controlo da qualidade dos resultados das determinações de mercúrio</b> .....	117
2.2.8.1. Curvas de calibração para o mercúrio .....	124
2.2.8.2. Materiais de referência .....	124
2.2.8.3. Limites de detecção .....	128

### **3. DISTRIBUIÇÃO, REACTIVIDADE E TRANSPORTE DO MERCÚRIO NA RIA DE AVEIRO** .....

130

#### **3.1. AVALIAÇÃO DA REACTIVIDADE E DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO NA COLUNA DE ÁGUA DO ESTEIRO DE ESTARREJA** .....

131

##### **3.1.1. Variação das propriedades físico-químicas da água do Esteiro de Estarreja** .....

131

3.1.1.1. Temperatura.....	131
3.1.1.2. Oxigénio dissolvido.....	132
3.1.1.3. Condutividade.....	133
3.1.1.4. pH.....	135
3.1.1.5. Concentração de matéria particulada em suspensão.....	136
<b>3.1.2. Caracterização físico-química do efluente industrial contendo mercúrio.....</b>	<b>140</b>
<b>3.1.3. Caracterização físico-química das diversas entradas de água que existem no Esteiro de Estarreja.....</b>	<b>143</b>
<b>3.1.4. Variação da concentração de mercúrio dissolvido no Esteiro de Estarreja.....</b>	<b>145</b>
<b>3.1.5. Variação da concentração de mercúrio associado à matéria particulada em suspensão no Esteiro de Estarreja.....</b>	<b>148</b>
<b>3.1.6. Variação das concentrações de zinco, cobre e níquel na matéria particulada em suspensão no Esteiro de Estarreja.....</b>	<b>152</b>
<b>3.1.7. Coeficientes de distribuição do mercúrio no Esteiro de Estarreja.....</b>	<b>154</b>
<b>3.2. DISTRIBUIÇÃO E DISPERSÃO DO MERCÚRIO NA ÁREA DE MAIOR CONTAMINAÇÃO DA RIA DE AVEIRO.....</b>	<b>159</b>
<b>3.2.1. Variação das concentrações de mercúrio e de outros metais nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.....</b>	<b>159</b>
<b>3.2.2. Distribuição dos níveis actuais de mercúrio e outros metais nos sedimentos da área mais contaminada da Ria de Aveiro.....</b>	<b>167</b>
<b>3.2.3. Avaliação da influência das características dos sedimentos na distribuição do mercúrio.....</b>	<b>174</b>
3.2.3.1. Características granulométricas dos sedimentos.....	174
3.2.3.2. Conteúdo de matéria orgânica total nos sedimentos.....	179
<b>3.2.4. Associação do mercúrio com os diferentes constituintes da matéria particulada.....</b>	<b>183</b>
<b>3.2.5. Evolução dos níveis de contaminação com mercúrio dos sedimentos.....</b>	<b>185</b>
3.2.5.1. Concentrações de mercúrio em sedimentos de diversas profundidades.....	186
3.2.5.2. Estimativa da taxa de sedimentação no Largo do Laranjo.....	193

3.2.5.3. Estimativa do tempo necessário para a recuperação natural dos sedimentos superficiais do Largo do Laranjo.....	194
3.2.5.4. Conteúdo de mercúrio na água intersticial.....	195
<b>3.2.6. Estimativa da quantidade de mercúrio acumulado nos sedimentos da área estudada .....</b>	<b>196</b>
<b>3.2.7. Dispersão do mercúrio nos sedimentos de toda a área da Ria de Aveiro .....</b>	<b>199</b>
<b>3.3. QUANTIFICAÇÃO DO TRANSPORTE DE METAIS NA FRACÇÃO DISSOLVIDA E PARTICULADA NO LARGO DO LARANJO.....</b>	<b>202</b>
3.3.1. Locais e época do ano em que foram estimados os fluxos de metais .....	202
3.3.2. Aproximações usadas no cálculo das estimativas dos fluxos de metais e condições existentes no sistema estuarino durante a amostragem .....	204
3.3.3. Características físico-químicas da água nos locais onde foram estimados os fluxos de metais .....	207
3.3.4. Estratificação da coluna de água .....	215
3.3.5. Estimativa dos fluxos de matéria particulada e de mercúrio.....	216
3.3.6. Estimativa do fluxo de zinco, cobre e níquel na fracção dissolvida e particulada .....	220
3.3.7. Comparação das estimativas de mercúrio acumulado nos sedimentos da área mais contaminada com a da quantidade transportada para o resto da Ria .....	223
<b>3.4. ENSAIOS DE DESSORÇÃO E DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DA RIA DE AVEIRO.....</b>	<b>225</b>
3.4.1. Ensaios de dessorção .....	225
3.4.2. Ensaios de adsorção.....	228
<b>4. MODELIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA E NO LARGO DO LARANJO.....</b>	<b>232</b>

<b>4.1. MODELIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO E DO TRANSPORTE DE MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA E NO LARGO DO LARANJO.....</b>	<b>233</b>
<b>4.2. MODELIZAÇÃO DA REACTIVIDADE DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA E NO LARGO DO LARANJO.....</b>	<b>245</b>
<b>4.3. MODELIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA USANDO UM SIMULADOR MATEMÁTICO.....</b>	<b>250</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>258</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>266</b>

# *DISTRIBUIÇÃO, REACTIVIDADE E TRANSPORTE DO MERCÚRIO NA RIA DE AVEIRO*

## **RESUMO**

No Esteiro de Estarreja, um dos Canais da Ria de Aveiro, é feita desde 1950 a descarga de um efluente de uma indústria de cloro e soda cáustica rico em mercúrio. A contaminação com o metal estende-se para o Largo do Laranjo, local onde desagua o Esteiro. Com o objectivo de avaliar a distribuição de mercúrio, a sua reactividade no meio estuarino e a eficiência do Largo do Laranjo como bacia natural para a retenção do metal, foram efectuadas diversas amostragens em 1993, 1994 e 1995 de água, partículas em suspensão e sedimentos, tendo sido determinados os níveis totais e parciais de mercúrio nas amostras. Como complemento foram realizadas experiências laboratoriais de sorpção de mercúrio em amostras recolhidas na Ria.

Os níveis de mercúrio no Esteiro de Estarreja variaram entre  $< 15$  e  $8000 \text{ ng l}^{-1}$  na fracção dissolvida e entre  $2$  e  $800 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  na matéria particulada em suspensão; no Largo do Laranjo os níveis de mercúrio foram sempre inferiores  $15 \text{ ng l}^{-1}$  na fracção dissolvida e variaram entre  $0.3$  e  $7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  na matéria particulada em suspensão. As concentrações de mercúrio na coluna de água (fracção dissolvida e partículas em suspensão) não variaram com a salinidade, pH ou concentração de matéria em suspensão; as alterações nas concentrações do metal nestas fracções estão preferencialmente relacionadas com o regime de descarga do efluente industrial. O coeficiente de distribuição do metal (definido como a razão entre a concentração de mercúrio na fracção particulada e dissolvida) é no Esteiro de Estarreja de  $10^5$  a  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$ , excepto em períodos curtos de elevada pluviosidade, em que diminui para  $10^3 \text{ l kg}^{-1}$ ; no Largo do Laranjo foi estimado um valor de  $10^5 \text{ l kg}^{-1}$ ; o mercúrio na coluna de água dos locais citados encontra-se, portanto, predominantemente associado à fracção particulada em suspensão.

O mercúrio descarregado pelo efluente industrial é retido nas áreas próximas: 21% (6.8 toneladas) nos sedimentos do Esteiro de Estarreja e 61% (20.1 toneladas) no Largo do Laranjo; em 6300 metros (distância entre o local mais contaminado e o Cais do Bico) as concentrações de mercúrio decresceram de 343 para  $0.3 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  (99.9%). Os sedimentos do Esteiro de Estarreja têm níveis de mercúrio ( $49$  a  $343 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) 70 a 500 vezes superiores aos de locais da Ria afastados da descarga do efluente industrial ( $0.7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ); no Largo do Laranjo os



teores do metal são 6 a 40 vezes superiores e no Canal de ligação destes locais ao resto da Ria os níveis são equivalentes aos sedimentos da restante Ria. O Largo do Laranjo tem, portanto, uma considerável capacidade de retenção do mercúrio antropogénico. A retenção do metal nos sedimentos não depende da granulometria, não tendo sido encontrada uma associação preferencial com as partículas de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$ . O perfil vertical de mercúrio nos sedimentos do Largo do Laranjo evidencia um período de maior contaminação (meados dos anos 80) e uma diminuição na camada superficial que parece relacionar-se com modificações no processo de fabrico e com o tratamento do efluente industrial, que contribuíram para uma diminuição da descarga de mercúrio para a Ria. Se se mantiver a taxa de sedimentação estimada e a redução do contaminante no efluente industrial, em cerca de 20 anos as camadas de sedimento do Largo do Laranjo contaminadas com mercúrio poderão ficar submersas e, muito provavelmente, inertes para a fauna piscícola.

O mercúrio nos sedimentos anóxicos encontra-se predominantemente em formas insolúveis de sulfuretos metálicos e associado com a matéria orgânica, enquanto que nas partículas em suspensão as formas mais importantes parecem ser os óxidos de ferro e de manganês e a matéria orgânica. O arejamento de sedimentos anóxicos não resulta numa libertação de mercúrio para a fracção dissolvida; aparentemente a incorporação do metal nos óxidos de ferro é muito rápida (inferior a 15 minutos).

A ressuspensão dos sedimentos superficiais do Largo do Laranjo, induzida em parte pelas marés, contribui para que ocorra exportação de mercúrio para a Ria; o valor estimado foi de 96 gramas por ciclo de maré viva, predominantemente na fracção particulada. Em termos médios este valor indica uma exportação de 70 kg por ano, ou seja, 12% da quantidade média anual de mercúrio acumulado nos sedimentos do Largo do Laranjo.

***DISTRIBUTION, REACTIVITY AND TRANSPORT  
OF MERCURY IN THE LAGOON OF AVEIRO***

**ABSTRACT**

The Estarreja Channel is one of the many channels draining into the Ria de Aveiro and since 1950 the system has been impacted by a mercury-rich industrial effluent from a chlor-alkali factory. The metal contamination is transported from the end of Estarreja Channel to the Laranjo Basin. The main objective of the study was to evaluate the distribution of mercury in the system, its estuarine reactivity and the role of Laranjo Basin as a natural sediment trap for metals. Seasonal sampling campaigns, involving the collection of water, suspended particulate matter and sediments, were carried out in 1993, 1994 and 1995 and dissolved mercury concentrations and total and available particulate mercury was determined. Laboratory sorption experiments were conducted using samples collected in the region.

Dissolved mercury concentrations in the Estarreja Channel ranged from  $< 15 \text{ ng l}^{-1}$  to  $8000 \text{ ng l}^{-1}$  and the suspended particulate matter had concentrations in the range from  $2$  to  $800 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . In contrast, the dissolved concentrations in Laranjo Basin were always  $< 15 \text{ ng l}^{-1}$  and in the suspended particulate matter ranged from  $0.3$  to  $7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . Total mercury concentrations (dissolved and suspended particulate fractions) were not correlated with salinity, pH nor suspended particulate matter concentrations but were related to the composition of industrial effluent discharge. The distribution coefficient ( $K_d$ , defined as the ratio of the concentration of mercury in suspended particulate matter to the concentration in the dissolved fraction) was in the range  $10^5$  to  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$ , with the exception that the  $K_d$  was much lower at  $10^3 \text{ l kg}^{-1}$  during periods of high rainfall. In the Laranjo Basin the  $K_d$  was of the order  $10^5 \text{ l kg}^{-1}$ , suggesting that mercury is strongly associated with the suspended particulate phase.

As a consequence the mercury concentrations in the Estarreja Channel decreased from a maximum of  $343 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  to  $0.3 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  outside the Laranjo Basin. Sediments from the Estarreja Channel had mercury concentrations 70-500 times higher than locations in the Ria, remote from the industrial discharge. In the Laranjo Basin, the mercury concentrations in sediments were from 6 to 40 times higher than sites in the Ria. Mercury discharged into the system is largely retained within the immediate vicinity, with 21% (6.8 tonnes) being held in the sediments of Estarreja Channel and 61% (20.1 tonnes) being retained in the sediments of

Laranjo Basin. The results suggest that anthropogenic mercury is significantly retained in the sediments of Laranjo Basin.

Mercury retention did not depend on particle size, in particular there was no evidence of preferential association with particles  $< 63 \mu\text{m}$ . Vertical profiles of mercury in sediment cores from Laranjo Basin showed higher mercury concentrations at depth (possibly coinciding with the mid-1980s) and a decrease in metal concentrations in the surface layers. The recent reductions were ascribed to changes made in the amounts of mercury discharged. If the sedimentation rate is constant and further reductions in the discharge are implemented it is predicted that in 20 years the contaminated sediments in Laranjo Basin will be capped and become inactive to piscivore fauna.

Mercury in the anoxic sediments could be present as insoluble metal sulphides and associated with organic matter, whereas mercury in the suspended particulate matter could be associated with ferromanganese oxides and particulate organic material. The results suggested that oxidation of anoxic sediments will not lead to a significant release of dissolved mercury to the Ria (the uptake of mercury by the particulate fraction is relatively rapid -  $< 15$  minutes).

Superficial sediments in the Laranjo Basin are periodically resuspended by tidal action, resulting in a residual transport of the metal to the Ria. The estimated amount of mercury transported on each ebb tide is about 96 g, yielding an annual value of 70 kg. This would account for about 12% of the mean amount of mercury accumulated in the sediments of Laranjo Basin.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

## 1.1. ENQUADRAMENTO DO TRABALHO

As zonas estuarinas são locais de importância fundamental nos processos biogeoquímicos que ocorrem à escala global, principalmente porque representam uma via preferencial de transporte de material proveniente dos Continentes para os Oceanos. São locais onde existem relevantes gradientes de salinidade, pH e matéria em suspensão, o que influencia a distribuição e transformação dos contaminantes nestes sistemas. Por outro lado, as zonas estuarinas são sistemas abertos, onde as trocas de material com os Oceanos, rios e atmosfera ocorrem para escalas de tempo muito diferentes e onde vários factores podem influenciar o ciclo dos elementos, assim como a sua transferência para os Oceanos (Förstner and Wittmann, 1981).

Nas duas últimas décadas muitos dos estudos realizados sobre problemas de contaminação do ambiente das zonas estuarinas, estão direccionados no sentido da poluição com metais. O número de investigações desenvolvidas na área dos metais cresceu de uma forma considerável, principalmente após a catástrofe relacionada com o mercúrio ocorrida em Minamata, no Japão. Desde então, o mercúrio tem tido uma acção importante na crescente preocupação com os efeitos adversos que os metais têm na saúde Humana e na de outros organismos vivos. Em muitas regiões do mundo a descarga de efluentes industriais com variadas características, de efluentes domésticos ou a extracção de minérios têm contribuído significativamente para o aumento das quantidades de metais, potencialmente tóxicos, presentes nos sistemas estuarinos. O facto de os metais serem persistentes, tóxicos e se acumularem ao longo da cadeia alimentar contribui para o grau de atenção que lhes tem sido atribuído (Förstner and Wittmann, 1981; Tessier and Campbell, 1987). Metais tóxicos, tais como mercúrio, cádmio, chumbo, cobre e muitos outros, que têm sido descarregados nos estuários, têm uma elevada tendência para se acumularem na matéria particulada que se encontra depositada; contudo, estes metais podem ser remobilizados por acção de vários processos, bioacumular-se ao longo de cadeias tróficas e atingir o Homem, provocando problemas de saúde crónicos e agudos (Förstner and Wittmann, 1981).

A monitorização da concentração dos metais tornou-se assim uma componente integrante dos programas de avaliação da qualidade das zonas estuarinas (Millward and Turner, 1995). Por outro lado, aspectos como comportamento e distribuição dos metais nestes sistemas necessitam de ser melhor compreendidos, de forma a permitir determinar mais

correctamente os seus fluxos para os Oceanos e melhorar os modelos de balanço de massa. Por este motivo, um dos principais objectivos da investigação desenvolvida na última década sobre poluição com metais das zonas estuarinas, tem sido a identificação dos mecanismos que controlam a remobilização ou retenção dos metais dos sedimentos e a biodisponibilidade das diferentes espécies metálicas (Förstner, 1990). No entanto, os ciclos biogeoquímicos dos metais nas zonas estuarinas são por vezes difíceis de estabelecer correctamente, devido ao facto de os metais se distribuírem entre as fracções dissolvida e particulada, sendo os ciclos controlados pela composição da fase aquosa e pelo tipo de partículas presentes no ecossistema em estudo. Por outro lado, os processos físicos que ocorrem nas zonas estuarinas influenciam também as reacções químicas que se dão na coluna de água, contribuindo a diversidade de condições em que as reacções podem ocorrer para a grande reactividade química verificada nas zonas estuarinas e para a alteração da especiação dos metais (Dyrssen and Wedborg, 1980; Millward, 1995), incluindo esta a interacção dissolvido/particulado e envolvendo processos de adsorção/dessorção e de troca iónica, assim como remoção de solução por precipitação e floculação ou por incorporação nos organismos vivos (Tessier and Campbell, 1987).

Na Ria de Aveiro também existem problemas de poluição e de degradação do ambiente devidos à actividade Humana. A importância deste trabalho na Ria de Aveiro justifica-se tanto pelo seu interesse científico, uma vez que na Ria foi previamente identificado um problema grave de contaminação com mercúrio, como pelas utilizações nem sempre compatíveis da área onde se realizou o trabalho (local de descarga de diversos esgotos industriais e domésticos e, simultaneamente, local de pesca, de recreio e de agricultura nos campos circundantes).

O objectivo geral do trabalho realizado foi caracterizar o comportamento do mercúrio na área de maior contaminação com o metal da Ria de Aveiro; os aspectos avaliados relacionam-se, nomeadamente, com a distribuição, dispersão, transporte e reactividade do metal nessa área. Foi também avaliado o comportamento do mercúrio em ensaios laboratoriais realizados com amostras reais recolhidas na Ria, para identificar algumas das relações existentes entre as condições físico-químicas observadas na Ria e a distribuição do metal entre a fracção dissolvida e particulada.

A preferência pelo assunto citado para a elaboração da dissertação relaciona-se com o facto de nos anos 80 terem sido realizados trabalhos de investigação sobre a contaminação da

Ria de Aveiro com mercúrio (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986; Hall *et al.*, 1987) e terem sido determinados elevados níveis de contaminação com este metal numa área da Ria, denominada por Largo do Laranjo. A principal fonte do metal para a Ria foi identificada como sendo a descarga de um efluente industrial rico em mercúrio, proveniente de uma fábrica de cloro e soda cáustica, localizada no complexo industrial de Estarreja. No entanto, os estudos efectuados anteriormente apenas demonstraram a existência de um problema de poluição grave de uma parte da Ria com mercúrio e fizeram a monitorização dos valores de concentração do metal nos sedimentos, não tendo sido realizado desde então mais nenhum trabalho sobre este problema de contaminação industrial. Tendo em consideração tudo o que hoje se conhece sobre a toxicidade do mercúrio, a sua elevada persistência nos sistemas aquáticos e a bioacumulação ao longo das cadeias tróficas, podendo atingir o Homem e provocar situações complicadas a nível da saúde pública, algumas irreversíveis, a existência de uma situação de contaminação num sistema estuarino próximo do espaço físico onde iria ser realizado o trabalho desta dissertação, contribui para fosse considerada importante a realização deste trabalho.

A metodologia adoptada para a realização deste estudo envolveu trabalho de campo na Ria de Aveiro e trabalho de laboratório com amostras recolhidas na Ria; foi avaliada a influência das alterações sazonais das características físico-químicas do sistema aquático, na distribuição do mercúrio entre as fracções dissolvida e particulada na área previamente identificada de maior contaminação com mercúrio; foi quantificado, numa situação de maré viva e numa época de Primavera, o transporte de metais na fracção dissolvida e particulada, das zonas com níveis de concentração de mercúrio superiores nos sedimentos para a restante Ria; foram caracterizados os sedimentos superficiais e de profundidade da zona mais contaminada; foram avaliados, no campo e no laboratório, alguns dos processos responsáveis pela retenção ou remobilização do mercúrio dos sedimentos para a coluna de água e pela sua dispersão por toda a área da Ria e, através do desenvolvimento de modelos simples, foi caracterizado o comportamento do metal na área estudada e prevista a evolução no tempo de alguns aspectos relacionados com a presença do mercúrio na Ria.

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos. No capítulo 1 é feita uma introdução ao trabalho, apresentando-se uma revisão bibliográfica sumária de alguns aspectos considerados importantes para compreender e justificar os objectivos do trabalho realizado. No capítulo 2

são referidas as metodologias, os materiais e métodos utilizados para realizar o trabalho de campo e de laboratório necessário à execução das diversas tarefas. No capítulo 3 apresentam-se os resultados obtidos e sua discussão no âmbito da caracterização do comportamento do mercúrio na Ria de Aveiro. No capítulo 4 é apresentada a modelização do comportamento do mercúrio na zona de maior contaminação com o metal. No capítulo 5 referem-se as conclusões do trabalho realizado. No último capítulo enumeram-se as referências bibliográficas.

No capítulo 1, o sub-capítulo 1.1. apresenta o enquadramento do trabalho e corresponde ao sub-capítulo que termina com esta descrição; no sub-capítulo 1.2. são caracterizados os principais processos físico-químicos que ocorrem nos sistemas estuarinos, com particular ênfase para a interacção dos metais com algumas das diferentes fracções que constituem estes sistemas: água, matéria particulada em suspensão e sedimentos; são realçados os aspectos principais que foram estudados na Ria de Aveiro e a importância destes na caracterização do comportamento de metais em sistemas estuarinos. No sub-capítulo 1.3. são sumariamente apresentados aspectos relacionados com a presença de mercúrio em sistemas aquáticos, referindo-se as principais transformações do metal, as interacções do mercúrio com a fracção dissolvida e particulada, os níveis de mercúrio determinados em outros sistemas estuarinos sujeitos a contaminação antropogénica e a legislação existente para o controle do elemento no ambiente. No sub-capítulo 1.4. é feita uma descrição geral da Ria de Aveiro, referem-se os principais problemas de poluição da Ria, indicam-se os trabalhos mais importantes realizados até ao momento na Ria e apresentam-se os resultados publicados anteriormente sobre a contaminação da Ria com mercúrio. No sub-capítulo 1.5. são identificados de uma forma mais alargada os objectivos específicos do trabalho de campo e de laboratório realizados no âmbito deste estudo.

No capítulo 2, sub-capítulo 2.1. descreve-se a área onde foi efectuado o trabalho, as metodologias e as estratégias adoptadas, os locais e os períodos de amostragem. No sub-capítulo 2.2. indica-se como foi realizado o trabalho de campo e de laboratório, nomeadamente os métodos de amostragem, de tratamento prévio e análise das amostras; é ainda feita referência ao controle da qualidade das determinações de mercúrio.

No capítulo 3, sub-capítulo 3.1. referem-se os resultados da avaliação da reactividade do mercúrio na coluna de água do Esteiro onde é efectuada a descarga do efluente industrial que contem o metal, mencionando-se a caracterização físico-química da água deste Esteiro e a influência destas propriedades na distribuição e reactividade do mercúrio nas diferentes



fracções que constituem o sistema aquático. No sub-capítulo 3.2. apresentam-se os resultados da distribuição e dispersão do mercúrio nos sedimentos da área mais contaminada com o metal, através da caracterização de amostras de sedimento superficiais e de profundidade, relacionam-se as propriedades dos sedimentos com o comportamento do mercúrio e de outros metais e com as alterações de diversificada natureza verificadas na zona desde o início da descarga de mercúrio. No sub-capítulo 3.3. indicam-se estimativas para os fluxos de mercúrio e de outros metais, na fracção dissolvida e particulada em suspensão na zona mais contaminada e avaliam-se as implicações ambientais dos valores determinados para o transporte de metais para a Ria. No sub-capítulo 3.4. referem-se os resultados dos ensaios laboratoriais de adsorção e de dessorção de mercúrio e indica-se de que forma estes ensaios contribuíram para explicar mais adequadamente alguns dos resultados de campo.

No capítulo 4 são apresentados modelos simples que resumem a contribuição deste estudo para a caracterização do comportamento do mercúrio na Ria de Aveiro, apresentam sumariamente os valores das grandezas determinadas ou estimadas com o trabalho e identificam o trabalho futuro que é necessário realizar para responder às questões que ainda não foram avaliadas no âmbito do problema de contaminação com mercúrio da Ria de Aveiro.

Este trabalho termina com a apresentação das conclusões gerais no capítulo 5. A lista de referências bibliográficas, organizadas por ordem alfabética, é apresentada no sexto e último capítulo desta dissertação.

## **1.2. SISTEMAS ESTUARINOS: CARACTERÍSTICAS E CONTAMINAÇÃO COM METAIS**

### **1.2.1. PRINCIPAIS PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS EM ZONAS ESTUARINAS**

Um estuário ou uma zona estuarina podem ser definidos como "uma massa de água semi-cercada por terra, com ligação directa ao Oceano, onde ocorre diluição apreciável da água do mar por água doce de origem fluvial" (Dyer, 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985). No entanto, a definição depende muito dos aspectos físicos e biogeoquímicos que se tencionam estudar e os estuários podem ainda ser divididos em várias categorias de acordo com o tipo de topografia, circulação, estratificação e processos de mistura das águas, dependendo estes aspectos essencialmente das contribuições relativas dos caudais de água dos rios afluentes a estes sistemas e da amplitude das marés (Morris, 1985; Millward and Turner, 1995).

De um ponto de vista químico, uma zona estuarina pode ser definida, de uma forma simples, como uma região em que a água salgada do mar (com elevada força iónica e grande capacidade tampão) é diluída com água doce dos rios (de baixa força iónica e pequena capacidade tampão), originando gradientes longitudinais, transversais e temporais em parâmetros físico-químicos, tais como força iónica (salinidade), temperatura, concentração de oxigénio dissolvido, pH, potencial redox, características e concentração da matéria particulada em suspensão, o que torna complexo o comportamento de muitos constituintes químicos, tais como nutrientes, matéria orgânica e metais (Morris *et al.*, 1982b; Morris, 1985; Millward, 1995). A interacção da água doce com a água salgada nos sistemas estuarinos promove circulação da água e processos de mistura, devidos à diferença de densidade dos dois tipos de água (Dyer, 1979; Morris, 1985) e controla a distribuição, especiação e reactividade dos constituintes químicos mencionados (Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985); estes sistemas são, por isso, regiões muito dinâmicas do ponto de vista químico e físico (Millward and Turner, 1995). Cada sistema tem, no entanto, a sua individualidade do ponto de vista químico, que reside na forma como o tipo e extensão dos processos químicos naturais são regulados e modificados nesse particular ambiente costeiro (Morris, 1985); mesmo para um determinado sistema, a distribuição sinóptica de um determinado poluente, tem pequena probabilidade de se repetir novamente (Morris, 1985).

Os sistemas estuarinos são zonas sujeitas à influência das marés. O volume de água que entra e sai do sistema em cada ciclo de maré (prisma de maré) e a correspondente força das correntes de maré, variam em função da amplitude da maré na saída do estuário para o Oceano, originando nos estuários condições diferentes em marés “vivas” e marés “mortas”, que variam de forma cíclica ao longo do ano (Morris, 1985). A influência da maré no estuário pode ser expressa em termos de penetração da água salgada, ou seja, corresponde à distância que a água do mar percorre ao longo do eixo do estuário, entre uma baixa-mar e uma preia-mar (Morris, 1985). A amplitude da maré e a velocidade da água diminuem para o interior do estuário, como consequência da dissipação de energia provocada por diversos tipos de fricção (Morris, 1985). À medida que a parte mais a montante do estuário se aproxima, a velocidade e duração da maré vazante aumenta progressivamente sobre a da maré enchente, como consequência da descarga de água doce de origem fluvial, provocando alterações nas horas a que seria de esperar a preia-mar e a baixa-mar (Morris, 1985).

Nos sistemas estuarinos a concentração de material em suspensão é geralmente elevada e muito variável, devido à variabilidade de material particulado que é descarregado com a água dos rios e também à complexa interação das marés com as correntes residuais nestes sistemas aquáticos, capaz de remobilizar material recentemente depositado, como acontece na maior parte dos estuários (Burton, 1982; Morris *et al.*, 1982b; Turner *et al.*, 1994). Geralmente, os valores instantâneos de matéria particulada em suspensão nos estuários estão directamente relacionados com a velocidade da água e, portanto, aquele parâmetro apresenta características de variação semi-diurnas e variabilidade consoante o tipo de maré (Morris, 1985).

Outra característica da maioria dos sistemas estuarinos é a existência de uma zona de turbidez máxima; esta zona ocorre geralmente na região do estuário em que a salinidade é menor, sendo os valores de concentração de matéria particulada em suspensão superiores aos mesmos nos cursos de água afluentes ou nas águas do mar (Morris, 1985). Em estuários em que a influência das marés é pequena, esta zona é devida a uma densidade de circulação gravitacional que mantém as partículas em suspensão (Allen *et al.*, 1980); em estuários em que a influência das marés é grande, esta zona pode formar-se por ressuspensão periódica dos sedimentos superficiais locais, induzida pelas fortes correntes de maré (Millward and Turner, 1995). Este máximo de turbidez move-se ao longo do estuário, principalmente influenciado pela quantidade de água doce descarregada no sistema pelos cursos de água que lhe são afluentes (Morris, 1985). Em muitos estuários a existência de uma zona de turbidez máxima

constitui um aspecto importante para a especiação dos metais, porque nestas zonas é maior a associação dos metais com as partículas, em virtude da maior quantidade de material em suspensão e de uma maior área específica superficial (Millward *et al.*, 1990).

### 1.2.2. PRESENÇA DE METAIS EM SISTEMAS ESTUARINOS

A presença de metais nas zonas estuarinas coloca problemas porque estes são conservativos (não são biodegradáveis), transformam-se em espécies por vezes ainda mais tóxicas, são transportados a grandes distâncias (devido à sua estabilidade) e podem ter tempos de residência grandes nos seres vivos (Stoker and Seager, 1976). Os efeitos a longo prazo que muitos metais provocam, principalmente nos organismos marinhos, levou ao aparecimento de muitos estudos na área da bioquímica. Embora alguns metais, presentes em pequenas concentrações, sejam essenciais para a actividade enzimática, eles podem tornar-se prejudiciais quando as concentrações naturais são excedidas. Metais como o cádmio, o cobre, o mercúrio e o chumbo são particularmente tóxicos e podem bioacumular-se ao longo da cadeia trófica, chegar até ao Homem, provocando problemas de saúde crónicos e agudos (Förstner and Wittmann, 1981).

Os metais presentes num sistema estuarino podem interactuar com os diversos constituintes desse sistema, apresentando-se na Figura 1.2.1. as várias hipóteses de associação dos metais (Tessier and Campbell, 1987): uma fracção do metal associa-se com os ligandos orgânicos e inorgânicos presentes em solução, enquanto outra fracção se associa com a

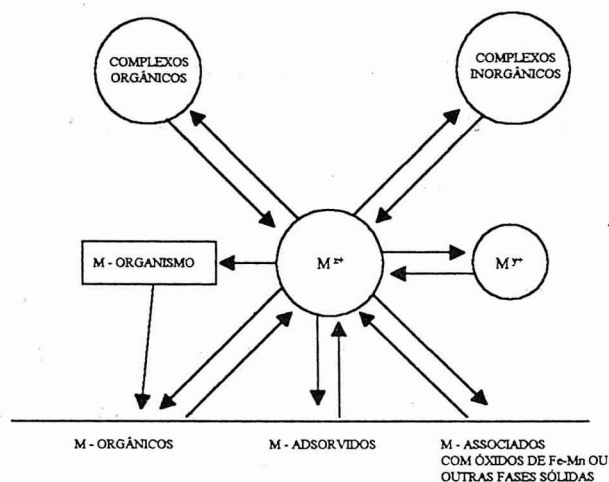


Figura 1.2.1. - Esquema representativo da distribuição dos metais nos sistemas aquáticos (Tessier and Campbell, 1987).

matéria particulada, através de reacções de adsorção, precipitação ou por incorporação nos organismos vivos (D'Itri, 1990). Como resultado dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nestes sistemas, uma parte significativa dos metais fica, geralmente, associada aos sedimentos (Tessier and Campbell, 1987). Os processos de interacção dos metais com os outros constituintes dos sistemas aquáticos são influenciados pela concentração, tamanho e valência do ião metálico e, também, pelo potencial redox, força iónica e pH das soluções (D'Itri, 1990).

Nos sistemas aquáticos os metais podem assim existir em solução como iões livres (hidratados), ou complexados com aniões inorgânicos (por exemplo  $\text{Cl}^-$ ) e ligandos orgânicos (por exemplo, ácidos húmicos e fúlvicos) e na forma sólida em diversas associações (Pankow, 1991). A distinção operacional entre fracção dissolvida ou solúvel e fracção particulada está geralmente relacionada com o tamanho das partículas ( $0.45 \mu\text{m}$ ), sendo a separação feita por filtração (Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985). Desta forma, para além dos iões do elemento, as partículas de tamanho coloidal ficam incluídas na fracção dissolvida (Burton, 1982; Millward and Turner, 1995). Estas partículas coloidais podem ter um papel importante nos sistemas estuarinos, uma vez que elas são em parte constituídas por óxidos de ferro e partículas de argila revestidas de material húmico que têm elevada capacidade de adsorver iões metálicos, controlando desta forma a sua concentração nas águas. A fracção coloidal (tamanho das partículas entre  $0.003 \mu\text{m}$  e  $1 \mu\text{m}$ ) apesar de contribuir de forma negligível para a massa total de matéria particulada em suspensão nos estuários, é constituída por um grande número de partículas muito pequenas e corresponde a uma fracção significativa da área superficial total particulada (Morris, 1985). Assim, a forma predominante de muitos metais em solução é, frequentemente, o metal adsorvido em partículas coloidais (Florence, 1982). Na Figura 1.2.2. pode avaliar-se a distribuição por tamanhos das espécies que geralmente estão presentes num sistema estuarino (Millward and Turner, 1995).

A maior parte dos conhecimentos sobre processos específicos relacionados com o comportamento dos metais em sistemas estuarinos, tem sido obtida em experiências de laboratório realizadas em condições previamente estabelecidas. Como exemplo, refira-se o estudo do processo de adsorção de cádmio e de zinco em sedimentos do Rio Reno em diferentes condições de concentração de cloretos, de quantidade de sedimento e a vários pH (Salomons, 1980). Em estudos semelhantes, foram realizadas experiências de adsorção de

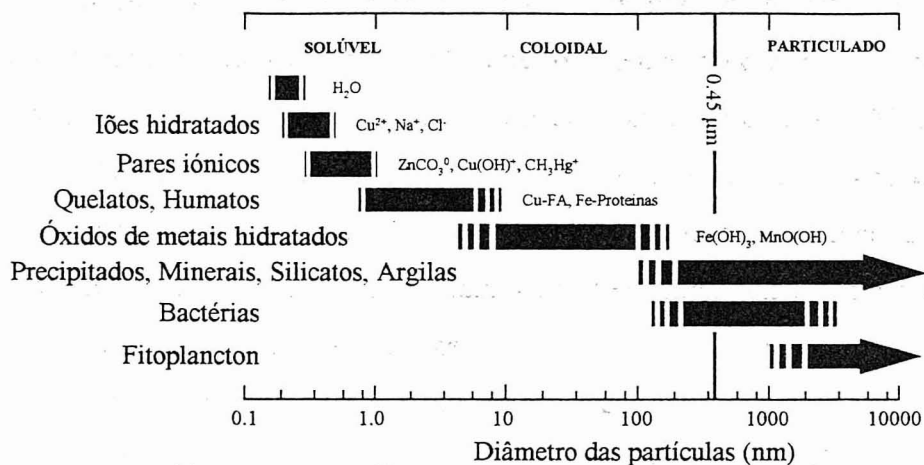


Figura 1.2.2. - Dimensão das espécies solúveis, coloidais e particuladas em sistemas estuarinos (Millward and Turner, 1995).

cobre, manganês e zinco em óxidos de ferro hidratados bem caracterizados, em condições diversas de força iônica e pH (Millward and Moore, 1982). Também alguns conhecimentos sobre a reactividade química nos estuários têm sido obtidos dos equilíbrios de especiação dos metais em solução, previstos através de dados termodinâmicos (Millward and Turner, 1995).

### 1.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES DISSOLVIDAS DOS METAIS

A concentração dos metais na fracção dissolvida apresenta distribuições diferentes em vários estuários, como consequência das diversas condições biogeoquímicas e hidrodinâmicas que se verificam nestes sistemas. Por outro lado, muitos dos dados publicados há alguns anos atrás para a concentração dos metais dissolvidos eram pouco exactos, devido a problemas de contaminação durante a amostragem e análise (Förstner and Wittmann, 1981; Burton, 1982; Morris, 1985).

Na maioria dos sistemas estuarinos os metais dissolvidos são rapidamente removidos da solução, associando-se com as partículas em suspensão; este processo é particularmente importante nas zonas de turbidez mais elevada, que ocorrem geralmente em regiões de menor salinidade e onde os metais têm tempos de residência em solução apenas de horas (Millward and Turner, 1995). A variação da concentração dos metais na fracção dissolvida é, quase sempre, função da salinidade, das condições redox do sistema e da existência de processos de floculação, complexação, precipitação/solubilização ou adsorção/dessorção (Förstner and Wittmann, 1981). Em sistemas em que a mistura da água doce com a água salgada é um processo predominante, os constituintes dissolvidos e o material coloidal mais pequeno são

transportados de forma semelhante aos sais totais, variando a sua concentração de forma linearmente inversa com a salinidade, apresentando assim um comportamento conservativo (Morris, 1985; Millward and Turner, 1995). Contudo, na maior parte dos estuários o comportamento dos constituintes dissolvidos é não conservativo, verificando-se um desvio positivo da linearidade referida quando ocorre solubilização dos metais das partículas, difusão de metais das águas intersticiais, descargas industriais ricas em metais ou variação das concentrações dos metais nas águas afluentes ao estuário; os desvios negativos à linearidade são devidos a adsorção, precipitação e/ou floculação das partículas coloidais (Burton, 1982; Millward, 1995; Millward and Turner, 1995), principalmente precipitação do ferro e coagulação da matéria orgânica dissolvida (Förstner and Wittmann, 1981). Os constituintes que apresentam comportamentos não-conservativos, são muitas vezes denominados por reactivos ou interactivos (Morris, 1985).

Variações na concentração dos metais na fracção dissolvida, observadas esporadicamente, podem ser devidas a processos de difusão dos metais da água intersticial, onde as concentrações são geralmente superiores. Em alguns estuários verificou-se também que pode ocorrer dessorção do metal, principalmente em regiões de maior salinidade (Förstner and Wittmann, 1981; Millward and Turner, 1995).

A recolha de amostras de água destinadas à análise de metais dissolvidos deve ser feita de forma a evitar qualquer tipo de contaminação (Burton, 1982); este cuidado é particularmente importante neste tipo de amostras devido aos baixos valores de concentração geralmente existentes nos sistemas naturais. Tais cuidados incluem a lavagem prévia com ácido de todo o material a utilizar na amostragem e no tratamento posterior da amostra, bem como o isolamento da amostra de todos os componentes metálicos, que sejam eventualmente usados durante a recolha da água.

Na maioria dos estudos que envolvem determinação de metais na fracção dissolvida, logo após a recolha a amostra é filtrada. Após filtração, o filtrado deve ser imediatamente acidificado a pH 1 ou 2 e mantido a baixa temperatura até serem analisados os metais, para estabilizar os iões metálicos e minimizar a acção microbiana (Lindqvist *et al.*, 1984; Drabaek and Iverfeldt, 1992; Millward and Turner, 1995).

A análise imediata dos metais dissolvidos, após filtração, é a forma mais adequada de determinação destes, porque desta forma se reduzem os riscos de contaminação por manipulação da amostra. As técnicas voltamétricas, usadas conjuntamente com a irradiação

das amostras com radiação ultra-violeta, permitem fazer a distinção entre concentrações totais e lábeis de diversos metais dissolvidos, tais como cádmio, cobre, chumbo e zinco. A utilização conjunta de espectrofotometria de absorção atômica com cromatografia gasosa ou líquida, permite distinguir entre formas orgânicas e inorgânicas de metais dissolvidos, tais como selênio, estanho e antimônio. O mercúrio dissolvido é geralmente determinado por espectrofotometria de absorção atômica sem chama e com vapor frio, após pré-concentração por amalgamação em fio de ouro (Figueres *et al.*, 1985; Cossa *et al.*, 1988; Puk and Weber, 1994). Mais recentemente, a determinação de mercúrio em águas tem sido também feita por espectrofotometria de fluorescência atômica, onde são conseguidos limites de detecção mais baixos e é necessário um menor volume de amostra (Puk and Weber, 1994). A separação do mercúrio orgânico dissolvido da fracção inorgânica, pode ser feita por foto-oxidação com luz ultra-violeta (Mandal and Das, 1982; Seritti *et al.*, 1982; Figueres *et al.*, 1985; Ferrara and Maserti, 1988; Bilinski *et al.*, 1992; Drabaek and Iverfeldt, 1992), ou por oxidação química, usando meio ácido e agentes oxidantes fortes, tais como soluções de brometo/bromato em ácido nítrico (Szakács *et al.*, 1980; Blake, 1985; H.M.S.O., 1987a; Cossa and Noël, 1987; Cossa *et al.*, 1988; Cossa and Martin, 1991; Drabaek and Iverfeldt, 1992), permanganato (Omang, 1971), persulfato (Welz *et al.*, 1984) ou dicromato em ácido sulfúrico (Oda and Ingle, 1981; Ferrara and Maserti, 1992); a separação destas duas fracções pode ainda ser feita por cromatografia gasosa. Refira-se, no entanto, que a espectrofotometria de absorção atômica não é uma técnica analítica suficientemente sensível para permitir efectuar sempre determinações directas de metais dissolvidos em águas; para diversas amostras é muitas vezes necessário proceder a uma pré-concentração antes de fazer a determinação. As técnicas mais comuns para proceder à concentração prévia dos metais dissolvidos em amostras de água são a extracção com solventes (Bewers and Yeats, 1978; Lajunen *et al.*, 1984; Inoue *et al.*, 1985), liofilização, permuta iónica (Terada *et al.*, 1980; Klinkhammer and Bender, 1981; Ackroyd *et al.*, 1986), coprecipitação (Doshi and Joshi, 1987; Kuwabara *et al.*, 1989) e electrodeposição em eléctrodo de ouro ou carbono vítreo.

### ***Água intersticial***

Durante os processos de sedimentação natural das partículas em suspensão, uma determinada quantidade de água fica retida no interior dos sedimentos, constituindo o que geralmente se denomina por água intersticial ou água dos poros (Bufflap and Allen, 1995). Diversos processos fisico-químicos (como por exemplo, precipitação, adsorção, formação de



sulfuretos, remobilização e acção dos organismos) podem ser responsáveis pelo facto de as concentrações das espécies químicas serem por vezes diferentes na água intersticial e na coluna de água sobrejacente aos sedimentos (Förstner and Wittmann, 1981; Bufflap and Allen, 1995). É importante conhecer se a concentração dos metais na água intersticial é determinada por processos de adsorção/dessorção ou por processos de precipitação/ dissolução; isto porque, no primeiro caso, a concentração dos contaminantes na água intersticial depende directamente da concentração do mesmo nos sedimentos; contudo, no segundo caso, a concentração na água intersticial é independente da mesma nos sedimentos (Förstner, 1989).

Os níveis de concentração dos metais nas águas intersticiais dependem, contudo, quase sempre dos respectivos níveis nos sedimentos que as contém, uma vez que nos sedimentos as espécies químicas presentes estão em equilíbrio entre a fase sólida e a água retida nesses sedimentos. Devido ao facto de os sedimentos de muitos sistemas estuarinos terem sido progressivamente contaminados com metais, as concentrações destes elementos nas águas intersticiais são geralmente superiores aos da coluna de água, podendo verificar-se uma remobilização dos metais por difusão, por efeito da bioturvação ou da ressuspensão dos sedimentos, o que contribui para aumentar a sua concentração na coluna de água (Bufflap and Allen, 1995). Por outro lado, na maioria dos estuários apenas a camada mais superficial dos sedimentos tem condições óxicas, sendo a coluna de sedimento quase sempre anóxica, o que provoca alterações na distribuição de muitas espécies químicas; tal facto tem como consequência o aparecimento de elevadas concentrações de metais e nutrientes nas águas intersticiais próximas da superfície dos sedimentos. Contudo, em alguns estuários, a remobilização dos metais para a água intersticial pode ser pouco significativa, se existirem condições para que ocorra precipitação dos metais na forma de sulfuretos (Förstner and Wittmann, 1981). Assim, o conhecimento dos valores de concentração dos metais nas águas intersticiais, é um aspecto importante na avaliação dos potenciais efeitos da contaminação dos sedimentos na poluição das águas sobrejacentes (Schults *et al.*, 1992; Bufflap and Allen, 1995); simultaneamente as águas intersticiais constituem um bom indicador do tipo e extensão das reacções químicas que têm lugar entre as partículas poluídas dos sedimentos e a fase aquosa que as contacta (Förstner, 1989).

Existem quatro formas de extrair a água intersticial dos sedimentos: prensagem, centrifugação, filtração por vácuo e diálise (Carignan *et al.*, 1985; Schults *et al.*, 1992; Bufflap and Allen, 1995); os métodos usualmente mais utilizados são a filtração e a centrifugação

(Bufflap and Allen, 1995). Todos os métodos apresentam vantagens e desvantagens, tendo estas sido recentemente avaliadas num trabalho de revisão (Bufflap and Allen, 1995). Na extracção e determinação da concentração de metais em águas intersticiais podem ocorrer diversos tipos de problemas, que alteram as concentrações das espécies. Uma das mais importantes fontes de erro é a oxidação da água intersticial que se encontrava em condições anóxicas, uma vez que se altera o estado de oxidação e, conseqüentemente, a especiação dos metais, muito em particular a do ferro, ocorrendo formação de óxido de ferro que precipita (Stumm and Morgan, 1981), arrastando consigo outros metais anteriormente em solução (Tessier *et al.*, 1985). Os problemas provocados pela oxidação de sedimentos anóxicos fez com que a maior parte dos estudos relacionados com a determinação de metais em águas intersticiais fosse realizada em atmosfera inerte, geralmente azoto ou árgon (Förstner and Wittmann, 1981; Tessier *et al.*, 1985; Bufflap and Allen, 1995).

O facto de existirem diversas técnicas para extrair a água intersticial dos sedimentos, torna difícil estabelecer comparações dos níveis de concentração de metais dissolvidos que têm sido publicados para este tipo de águas.

#### **1.2.4. CARACTERIZAÇÃO DA FRACÇÃO PARTICULADA (EM SUSPENSÃO OU SEDIMENTADA) E DOS METAIS ASSOCIADOS**

A matéria particulada presente em sistemas estuarinos é essencialmente constituída por uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos; os principais constituintes da matéria particulada são argilas, quartzo, feldspato e carbonatos, associados por vezes a hidróxidos de ferro e manganês e a matéria orgânica de origem marinha e terrestre (Förstner, 1989). Muito do material sólido presente nos estuários é de origem antropogénica, proveniente de descargas industriais e de esgotos domésticos; contudo, algum material sólido provém de processos naturais de erosão ou é produzido *in situ* por processos químicos (floculação) e biológicos (produção primária) (Millward and Turner, 1995), sendo a composição dos sedimentos semelhante à da matéria particulada em suspensão. A interacção dos metais com as várias fracções sólidas que constituem a matéria particulada e a sua fixação por estas fracções, depende de diversos processos físicos e químicos, tais como (Welté *et al.*, 1983; Salomons and Förstner, 1980; Förstner and Wittmann, 1981; Amacher *et al.*, 1986; Schuster, 1991):

- precipitação dos carbonatos, sulfuretos e hidróxidos dos metais, por se atingirem os respectivos produtos de solubilidade;

- adsorção física (forças de atracção electrostática) e adsorção química (troca de  $H^+$  em camadas de SiOH, AlOH e Al(OH)<sub>2</sub>) dos metais nos minerais argilosos;
- adsorção física, adsorção química (grupos -COOH e -OH) e complexação dos metais com substâncias húmicas e resíduos orgânicos;
- adsorção física, adsorção química e coprecipitação dos metais em óxidos de ferro e manganês.

#### 1.2.4.1. Tamanho das partículas

O tamanho das partículas influencia, de uma maneira geral, a concentração do metal associado a estas partículas (Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985). Quase sempre, um tamanho menor das partículas corresponde a maiores valores de concentração de metais, devido principalmente ao facto de as partículas mais pequenas terem uma maior área superficial (Förstner and Wittmann, 1981). Uma vez que a distribuição por tamanhos das partículas varia entre estuários, uma grande parte dos estudos efectuados sobre metais em sedimentos estuarinos, tem usado uma fracção relativamente fina do sedimento (geralmente a fracção menor que 63  $\mu\text{m}$ ) para fazer a determinação dos metais (Förstner and Salomons, 1980; Förstner and Wittmann, 1981; Förstner, 1990; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994). A escolha em muitos trabalhos da fracção de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$ , é devida ao facto de os metais se acumularem nas fracções mais finas da fracção particulada (argilas, matéria orgânica e óxidos metálicos), de este tamanho de partícula corresponder à fronteira entre a fracção arenosa e a fracção siltosa e de esta fracção corresponder aproximadamente ao tamanho do material que é transportado em suspensão (Davidson *et al.*, 1994); por outro lado, uma grande parte dos estudos realizados até hoje sobre poluição com metais, foram efectuados nesta fracção e é importante que os resultados que vão sendo obtidos possam continuar a ser comparados (Förstner, 1990). Contudo, em alguns trabalhos foram adoptados tamanhos de partículas ainda menores para efectuar o estudo do transporte e distribuição dos metais nos sedimentos (Baldi and Bargagli, 1984). Outra alternativa para reduzir a influência do tamanho das partículas nos valores de concentração de metal determinados nos sedimentos, é determinar a concentração dos metais no sedimento total e normalizar este valor relativamente à percentagem, em peso, da fracção fina (Ackroyd *et al.*, 1987) ou normalizar em relação ao alumínio, expressando o resultado na forma de uma razão metal/alumínio, uma vez que se admite que o fluxo de alumínio para os sedimentos tem sido uniforme no último século; esta última hipótese tem sido frequentemente adoptada

(Förstner and Wittmann, 1981; Duinker, 1983; Rada *et al.*, 1986; Ridgway and Price, 1987; Förstner, 1990; Cortesão and Vale, 1995).

#### 1.2.4.2. Matéria orgânica

As substâncias húmicas são a componente maioritária da matéria orgânica presente em sedimentos estuarinos recentes (Nissenbaum and Swaine, 1976; Förstner and Wittmann, 1981); em média, as substâncias húmicas contribuem com 40% para o conteúdo de matéria orgânica dos sedimentos, mas em alguns casos esta contribuição pode atingir os 70% (Nissenbaum and Swaine, 1976). As substâncias húmicas têm um papel importante nos sistemas estuarinos pelo facto de as suas características estruturais contribuírem para a sua interacção com várias outras substâncias, entre as quais os metais (Nissenbaum and Swaine, 1976; Mantoura *et al.*, 1978), alterando a sua especiação, mobilidade geoquímica e acessibilidade aos organismos vivos. As substâncias húmicas têm uma elevada tendência para formar complexos com os catiões metálicos, devido ao facto de estas substâncias terem grande número de grupos funcionais (Nissenbaum and Swaine, 1976; Förstner, 1989); estas substâncias podem coordenar catiões metálicos dissolvidos ou mesmo catiões metálicos que façam parte da estrutura das partículas minerais. Por outro lado, os catiões metálicos podem ser coordenados pelas substâncias húmicas dissolvidas ou mesmo quando estas estão adsorvidas em partículas de argila ou de óxidos metálicos (Morris, 1985; Förstner, 1989). A maior parte das substâncias húmicas existente nos estuários provém dos rios que neles desaguam e é, predominantemente, constituída por ácidos fúlvicos de solos (Förstner and Wittmann, 1981). Os metais associam-se rapidamente a estas substâncias e, portanto, o comportamento dos metais nos estuários pode ser em parte controlado pelo das substâncias húmicas (Förstner and Wittmann, 1981).

A estimativa do conteúdo total em matéria orgânica da fracção particulada pode ser efectuada por perda de peso após ignição, por oxidação química e por análise elementar (Williams, 1985). No entanto, a determinação do conteúdo em matéria orgânica das partículas em suspensão e dos sedimentos tem sido efectuada frequentemente por perda de peso por ignição (Mook and Hoskin, 1982; Dankers and Laane, 1983). A temperatura utilizada geralmente nunca é superior a 550°C; este método tem a vantagem de não necessitar de muito equipamento e de ser simples de realizar (Dankers and Laane, 1983; Williams, 1985). Muitas das determinações feitas desta forma não tiveram em consideração que uma quantidade importante destas fracções pode ser constituída por argilas, e que estas contêm grandes

quantidades de água estrutural que é eliminada a temperaturas semelhantes às normalmente usadas nas determinações da matéria orgânica (Mook and Hoskin, 1982). Outro dos problemas do método é a interferência dos carbonatos; uma escolha adequada da temperatura e duração do processo de combustão, pode permitir destruir a matéria orgânica sem ocorrer decomposição dos carbonatos (Williams, 1985). Um método alternativo à perda de peso por ignição, para determinar o conteúdo em matéria orgânica da fracção particulada, é a oxidação química (Dankers and Laane, 1983). Neste método os carbonatos são removidos por adição de um ácido e a matéria orgânica é oxidada por um reagente oxidante forte, tal como permanganato, dicromato ou peroxo-dissulfato. A comparação dos dois métodos de determinação permite concluir que, a oxidação química pode dar resultados inferiores se a oxidação não for completa, que os carbonatos podem ser eliminados da amostra às temperaturas a que se faz a perda por ignição, contribuindo para sobrestimar o valor de carbono orgânico, o mesmo acontecendo com a eliminação da água de estrutura de alguns minerais (Dankers and Laane, 1983). Contudo, a combustão a 500°C, durante 4 horas, tem sido proposta como uma forma adequada de decompor a fracção orgânica da amostra, sem dissociar os carbonatos (Williams, 1985).

#### **1.2.4.3. Óxidos de ferro e manganês**

Os óxidos de ferro e de manganês hidratados existentes nos sistemas estuarinos, são caracterizados por uma elevada área superficial específica, tendo sido determinados valores da ordem de 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Stumm and Morgan, 1981; Förstner and Wittmann, 1981). Mesmo em pequenas quantidades, estes óxidos influenciam de forma relevante a distribuição dos metais nos sistemas aquáticos (Förstner and Wittmann, 1981). A adsorção de iões metálicos por estes óxidos, pode ser interpretada como sendo devida à formação de complexos na superfície ou a troca iónica; os iões hidrogénio ou outros catiões são desorvidos à medida que os iões metálicos são adsorvidos nos óxidos (Stumm and Morgan, 1981). Contudo, o processo de adsorção é dependente do pH, uma vez que a carga eléctrica destes óxidos é uma função do pH (Stumm and Morgan, 1981). Outro aspecto a ter em consideração na adsorção de metais em óxidos de ferro e manganês, é que estes elementos participam nos ciclos de redução/oxidação que ocorrem nos estuários; alguns trabalhos verificaram que sedimentos com condições oxidantes têm uma capacidade de adsorção superior à de sedimentos com condições redutoras, porque a redução do ferro e do manganês presentes nos óxidos hidratados provoca uma libertação instantânea dos metais adsorvidos (Stumm and Morgan, 1981; Förstner and

Wittmann, 1981). Estes factos contribuem para apoiar a hipótese de o ferro e o manganês, poderem influenciar a distribuição e o transporte de contaminantes em sistemas aquáticos (Stumm and Morgan, 1981; Förstner and Wittmann, 1981).

Nas condições de potencial redox e de pH geralmente existentes nas águas naturais bem oxigenadas, a maior parte do ião ferro dissolvido está na forma de Fe(III), ocorrendo rápida formação de óxido de ferro, ficando uma fracção relevante deste elemento presente em suspensão na forma coloidal (Stumm and Morgan, 1981; Li *et al.*, 1984). A remoção das partículas coloidais de ferro em suspensão nos estuários é devida, principalmente, à desestabilização e conseqüente agregação e floculação que ocorre quando estas partículas encontram águas com maior quantidade de catiões, sendo a quantidade de ferro removido tanto maior quanto maior for a salinidade (Boyle *et al.*, 1977; Mayer, 1982a; Mayer, 1982b; Fox and Wofsy, 1983; Hunter and Leonard, 1988). Em diversos trabalhos de investigação foi ainda verificado que quando a água doce dos rios se mistura com a água do mar, ocorre remoção dos metais, por floculação dos colóides de óxido de ferro que têm associados a si estes metais (Hem, 1977; Sholkovitz, 1979; Sholkovitz and Copland, 1981; Hoyle *et al.*, 1984; Li *et al.*, 1984).

O manganês é um elemento particularmente importante nos sistemas aquáticos, porque as partículas ou colóides do seu óxido têm propriedades muito adsorptivas, influenciando desta forma o comportamento que muitos metais têm nestes sistemas (Morris and Bale, 1979). O comportamento do manganês num estuário é dependente dos processos de oxidação/redução do metal (Morris and Bale, 1979; Morris *et al.*, 1982a; Yeats and Strain, 1990). A oxidação do ião solúvel  $Mn^{2+}$  em óxido de manganês ( $MnO_x$ , com  $x = 1.5$  a  $2$ ), que rapidamente precipita, é um processo lento que pode, contudo, ser catalisado pelas partículas de óxido do metal que previamente se formaram (Diem and Stumm, 1984) e pela actividade microbiológica (Vojak *et al.*, 1985). Nos sedimentos superficiais, com mais oxigénio, geralmente as concentrações de óxido de manganês são elevadas, mas estas diminuem bastante e mantêm-se relativamente constantes nas camadas mais profundas do sedimento, onde prevalecem condições anóxicas (Sundby *et al.*, 1981); na zona de condições redutoras no sedimento, o manganês passa para solução na forma de ião  $Mn^{2+}$  e, devido ao gradiente de concentração, o ião difunde-se até às camadas mais oxidadas do sedimento e mesmo até à coluna de água, onde reprecipita e aumenta a quantidade de óxido presente à superfície (Sundby *et al.*, 1981). As partículas mais

finas, com maiores quantidades de manganês a si associado, permanecem algum tempo em suspensão e servem de núcleo catalisador para a oxidação e precipitação do manganês dissolvido que exista na coluna de água (Morris and Bale, 1979; Sundby *et al.*, 1981).

#### **1.2.4.4. Deposição e transporte da matéria particulada**

Os movimentos da água induzidos pelas marés nos sistemas estuarinos mobilizam uma quantidade relevante das partículas em suspensão, sendo característico das regiões estuarinas a existência de concentrações elevadas e muito variáveis de material em suspensão (Sholkovitz, 1979; Förstner, 1989), verificando-se variações, no tempo e no espaço, na composição e na concentração das partículas em suspensão; estas variações são, em parte, controladas pelas condições hidrológicas (Förstner, 1989). Contudo, o transporte na fracção particulada é quase sempre não conservativo e, portanto, não é uma função simples do movimento da água. As partículas, e simultaneamente os metais a estas associados, podem ser sujeitas a muitos ciclos de deposição e de ressuspensão num estuário, dando origem a tempos de residência relativamente longos e permitindo uma maior acumulação de poluentes (Millward and Turner, 1995). Estes aspectos contribuem para que o transporte de metais em estuários seja fortemente influenciado pelo comportamento das partículas em suspensão (Rae and Aston, 1982).

Os processos de deposição e transporte são dependentes simultaneamente das diversas características físico-químicas dos estuários, o que torna complexa a sua explicação; entre outros, factores como tamanho das partículas, consistência dos sedimentos (grau de compactação), velocidade da água, magnitude das marés, estratificação da coluna de água e tipo de circulação no estuário, influenciam aqueles processos, porque deles depende o transporte vertical e horizontal de partículas e a sua deposição no fundo (Morris, 1985; Förstner, 1989). Assim, uma parte do material em suspensão pode, continuamente, trocar entre a fracção depositada e a fracção em suspensão. No entanto, existe alguma inércia na remobilização de sedimentos depositados; os sedimentos superficiais só são ressuspensos quando é excedida uma velocidade mínima da água e, quase sempre, as partículas remobilizadas são transportadas a velocidades menores (Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985). Em geral, uma partícula individual pode ser transportada para diante e para trás por influência das marés ou de correntes residuais e ser depositada e remobilizada muitas vezes antes de depositar permanentemente ou por um período longo (Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985). Durante o transporte ou após deposição, o material sólido pode sofrer

alterações em consequência de processos químicos ou biológicos (Morris, 1985). Por vezes os metais associados aos sedimentos podem atingir a interface sedimento/água como resultado de alterações de origem diagénica que ocorrem na coluna de sedimento (Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985). Por outro lado, o elevado tempo de permanência de algumas partículas na coluna de água aumenta a probabilidade de ocorrerem processos tais como reacções de adsorção e de dessorção e fenómenos de precipitação, coagulação e bioassimilação.

#### **1.2.4.5. Extracção de metais da fracção particulada**

A determinação da concentração total de um metal na fracção particulada é uma forma inadequada de obter informações sobre a biodisponibilidade do metal, uma vez que uma parte relevante do metal total associado às partículas pode pertencer à estrutura destas e não estar disponível para interagir com os organismos vivos, nem para participar em reacções químicas com a coluna de água (Martin *et al.*, 1987; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994). Apesar disso, uma grande parte dos estudos realizados sobre a associação metal-partícula tem dado mais importância à concentração total do metal (Tessier *et al.*, 1979; Martin *et al.*, 1987), isto é, à determinação da concentração do metal após completa destruição da matriz das partículas. O facto de se utilizarem concentrações totais como critério de avaliação dos efeitos potenciais da contaminação da matéria particulada (em suspensão ou depositada), significa que se admite que todas as formas são igualmente tóxicas e provocam o mesmo impacto ambiental (Tessier *et al.*, 1979; Martin *et al.*, 1987).

A especiação de metais é particularmente complexa em sistemas tão heterogéneos como o são os sedimentos (Förstner, 1990). A especiação de metais na matéria particulada em suspensão e nos sedimentos é geralmente feita por extracção selectiva (Burton, 1982; Whalley and Grant, 1994; Thomas *et al.*, 1994). De um ponto de vista conceptual, a matéria particulada pode dividir-se em diversas fracções, das quais os metais podem ser selectivamente extraídos usando reagentes químicos apropriados (Tessier *et al.*, 1979; Martin *et al.*, 1987; Davidson *et al.*, 1994). O tratamento das partículas com sucessivos meios de extracção com capacidade de destruição da matriz das partículas cada vez maior (com o objectivo de remover metais associados com as várias fracções, tais como metal-trocável, associado aos carbonatos, associado aos óxidos de ferro e de manganês hidratados, à matéria orgânica e à fracção residual), permitiu estudar a especiação dos metais na fracção particulada, admitindo que cada extracção é selectiva e específica para uma dada fracção (Tessier and Campbell, 1987; Martin



*et al.*, 1987; Förstner, 1990; Whalley and Grant, 1994; Thomas *et al.*, 1994). Diferentes esquemas de extracção têm sido propostos por diferentes investigadores (Tessier *et al.*, 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Martin *et al.*, 1987; Campbell *et al.*, 1989; Förstner, 1990; Fiedler *et al.*, 1994; Whalley and Grant, 1994; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Nowak, 1995), o que torna difícil a comparação dos seus resultados (Martin *et al.*, 1987; Fiedler *et al.*, 1994). Na Tabela 1.2.1. são apresentados alguns procedimentos experimentais para efectuar extracção selectiva de metais da fracção particulada.

Tabela 1.2.1. - Métodos de extracção de metais da fracção particulada propostos em diversos trabalhos.

Fracção extraída	Reagentes e condições de extracção	Referência
Metais trocáveis	MgCl <sub>2</sub> , pH 7 CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH 7 CH <sub>3</sub> COOH 0.11 mol dm <sup>-3</sup>	Tessier <i>et al.</i> , 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Martin <i>et al.</i> , 1987; Förstner, 1990; Davidson <i>et al.</i> , 1994; Whalley and Grant, 1994; Fiedler <i>et al.</i> , 1994; Thomas <i>et al.</i> , 1994; Nowak, 1995.
Metais associados aos carbonatos	CH <sub>3</sub> COONa CH <sub>3</sub> COONa + CH <sub>3</sub> COOH, pH 5	Tessier <i>et al.</i> , 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Martin <i>et al.</i> , 1987; Campbell <i>et al.</i> , 1989; Förstner, 1990; Nowak, 1995.
Metais associados aos óxidos de Fe e Mn ou a fracções facilmente redutíveis	NH <sub>2</sub> OH HCl + HNO <sub>3</sub> , pH 2 NH <sub>2</sub> OH HCl + 25% CH <sub>3</sub> COOH	Tessier <i>et al.</i> , 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Martin <i>et al.</i> , 1987; Campbell <i>et al.</i> , 1989; Förstner, 1990; Davidson <i>et al.</i> , 1994; Whalley and Grant, 1994; Fiedler <i>et al.</i> , 1994; Thomas <i>et al.</i> , 1994; Nowak, 1995.
Metais associados a fracções moderadamente redutíveis	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Förstner and Wittmann, 1981; Martin <i>et al.</i> , 1987; Förstner, 1990.
Metais associados à matéria orgânica e a sulfuretos	NaClO, pH 8.5 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 85°C 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> , 95°C	Tessier <i>et al.</i> , 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Martin <i>et al.</i> , 1987; Campbell <i>et al.</i> , 1989; Förstner, 1990; Davidson <i>et al.</i> , 1994; Whalley and Grant, 1994; Fiedler <i>et al.</i> , 1994; Thomas <i>et al.</i> , 1994; Nowak, 1995.
Metais associados à fracção residual	HF + HNO <sub>3</sub> HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> HCl + HNO <sub>3</sub> HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> + HF LiBO <sub>2</sub> , 1000°C HNO <sub>3</sub> HF + HClO <sub>4</sub>	Tessier <i>et al.</i> , 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Martin <i>et al.</i> , 1987; Campbell <i>et al.</i> , 1989; Förstner, 1990; Nowak, 1995.

Os métodos usados na extracção selectiva, são sensíveis às condições experimentais, tais como tempo de extracção, relação sedimento/solução de extracção, modo de agitação e temperatura (Martin *et al.*, 1987; Campbell *et al.*, 1989; Förstner, 1990). O método usado para

preservar as amostras também pode influenciar os resultados da especiação de metais na fracção particulada (Martin *et al.*, 1987).

A extracção dos metais da fracção particulada envolve métodos por vezes muito demorados mas, se for adequadamente feita, pode fornecer indicações importantes sobre a origem, disponibilidade biológica e físico-química do metal e sobre os processos de mobilização e transporte (Tessier *et al.*, 1979; Davidson *et al.*, 1994).

A determinação imediata dos metais associados à fracção particulada (em suspensão ou depositada) pode ser feita por fluorescência de raios X ou por análise com activação de neutrões. No entanto, esta determinação é geralmente feita por espectrofotometria de absorção ou de emissão atómica, requerendo estas técnicas que seja efectuada uma dissolução prévia da amostra, usando um dos processos anteriormente descritos.

#### **1.2.5. EQUILÍBRIOS ENTRE A FRACÇÃO PARTICULADA E A FRACÇÃO DISSOLVIDA**

O conhecimento da concentração total de um metal presente num sistema estuarino, tem uma importância relativa quando comparado com o conhecimento das proporções relativas das espécies dissolvidas e particuladas; este aspecto adquire a sua maior importância no facto de a biodisponibilidade e toxicidade dos metais depender da sua distribuição entre estas duas fracções (Millward, 1995).

A forma e a velocidade com que os metais são transportados nos sistemas estuarinos depende, de forma relevante, da sua distribuição entre a fracção dissolvida e particulada (Duinker, 1983; Martin *et al.*, 1987). Em zonas estuarinas, as variações cíclicas de temperatura, pH, salinidade e oxigénio dissolvido, originam alterações nos processos de interacção entre a fracção dissolvida e a fracção particulada, influenciam a agregação e transporte das partículas suspensas e a reactividade da superfície da matéria particulada, o que altera os fenómenos de dissolução e precipitação (Duinker, 1980; Duinker, 1983; Li *et al.*, 1984; Martin *et al.*, 1987; Ackroyd *et al.*, 1987; Westall, 1987).

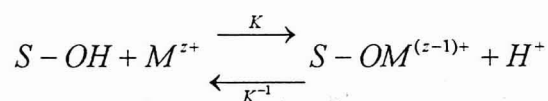
Em muitos sistemas estuarinos o comportamento de contaminantes, tais como metais, é regulado pelo transporte, dispersão e sedimentação do material sólido existente, como consequência directa da forte interacção que existe nestes sistemas entre a matéria particulada

e os metais (Förstner and Wittmann, 1981; Morris, 1985; Förstner, 1989), podendo por isso dizer-se que a fracção particulada tem um papel complexo, mas no entanto importante, no controlo do comportamento químico e no transporte dos metais nos estuários (Millward and Turner, 1995). A incorporação dos metais nos sedimentos é devida essencialmente à deposição de partículas ricas em metais e, em menor escala, a processos de sorção na interface sedimento-água (Förstner and Wittmann, 1981).

### 1.2.5.1. Retenção e remobilização de metais da fracção particulada

O material particulado de pequena dimensão e com elevada área superficial, é capaz de acumular metais na interface sólido-líquido como resultado de forças intermoleculares - este processo denomina-se de adsorção (Förstner and Wittmann, 1981). Os processos de adsorção e de dessorção têm uma importância relevante nos ciclos geoquímicos dos metais nos sistemas estuarinos, uma vez que as características da superfície da fracção particulada determinam o comportamento e o transporte dos metais nestes sistemas (Hem, 1977; Sholkovitz, 1979; Stumm and Morgan, 1981; Sholkovitz and Copland, 1981; Hoyle *et al.*, 1984).

Nos sistemas estuarinos quase todas as partículas em suspensão possuem carga eléctrica na sua superfície e esta carga é predominantemente negativa, para os valores de pH geralmente existentes nestes sistemas (Stumm and Morgan, 1981; Morris, 1985); a interacção electrostática é, portanto, favorável à adsorção de catiões e desfavorável à de aniões. A existência de carga à superfície das partículas pode ser proveniente de reacções químicas com a superfície da partícula, ligações químicas não completamente compensadas, ionização, adsorção específica, imperfeições estruturais da rede, substituições isomórficas de iões na rede dos minerais por outros iões de valência diferente e ainda adsorção de iões por forças de Van der Waals ou por ligações de hidrogénio (Stumm and Morgan, 1981). Desta forma as superfícies da matéria particulada têm grupos funcionais ionizáveis e a retenção de um ião metálico ( $M^{z+}$ ) pode ser descrita em termos de uma competição com protões pelos locais da superfície ( $S-OH$ ) da seguinte forma (Millward and Turner, 1995):



em que  $S$  pode ser um óxido de ferro, alumínio ou manganês ou o carbono de grupos funcionais da matéria orgânica,  $K$  e  $K^{-1}$  são as constantes das reacções directa e inversa. Uma

situação de equilíbrio é estabelecida entre a quantidade de cátions acumulados por adsorção numa substância e a sua respectiva concentração, o que faz com que ocorra dessorção quando diminui a sua concentração no meio.

A remobilização dos metais pode ocorrer principalmente como resultado das seguintes alterações químicas nas águas (Förstner and Wittmann, 1981):

- aumento da salinidade, criando condições para que os cátions alcalinos e alcalino-terrosos possam competir com os íons dos metais adsorvidos nas partículas sólidas;
- alterações nas condições redox do meio, conjuntamente com diminuição no oxigénio presente, provocadas por eutrofização acentuada, o que origina dissolução parcial ou total dos óxidos de ferro e manganês, com conseqüente libertação dos metais a estes óxidos adsorvidos;
- diminuição do pH, o que provoca dissolução dos carbonatos e hidróxidos, assim como competição entre os íons  $H^+$  e os cátions metálicos;
- aumento da utilização antropogénica de agentes complexantes naturais e sintéticos, os quais podem formar com os metais complexos solúveis de elevada estabilidade, deixando os metais de estar adsorvidos às partículas sólidas.

A compreensão dos processos de retenção, ressuspensão e remobilização, requer que a interacção de um soluto com a superfície seja caracterizada em termos de propriedades físicas e químicas do solvente, do soluto e da superfície. Tendo em conta a variedade e complexidade das superfícies naturais, será de esperar que um grande número de diferentes mecanismos contribuam para a energia total dos processos de sorção e que deverá ser quase sempre muito difícil distinguir entre mecanismos (Westall, 1987), até porque processos químicos e biológicos que afectam a mobilidade dos metais podem ser iniciados apenas por alterações ambientais nos sistemas aquáticos, tais como pH, força iónica, temperatura, potencial redox, concentração das espécies em solução e quantidade de material em suspensão (Gambrell *et al.*, 1980; Millward and Moore, 1982; Förstner and Salomons, 1983; Amacher *et al.*, 1986; Dalland *et al.*, 1986) e estes parâmetros têm comportamentos não aditivos (Millward and Turner, 1995).

Os mecanismos e a cinética dos processos de retenção e de remobilização de metais podem, por vezes, ser mais facilmente compreendidos através de estudos realizados em laboratório, efectuados em condições controladas e bem definidas. Contudo, a diversidade

existente entre locais e a heterogeneidade de condições que se observam no campo, faz com que experiências feitas com substratos puros (óxidos de ferro ou manganês ou argilas bem caracterizadas) e meios sintéticos de composição ajustável (pH e força iônica) tenham relativamente pouca aplicabilidade. Estas experiências, para serem adequadamente realizadas, devem ser feitas usando amostras reais. Por vezes, recorre-se à adição de radioisótopos do elemento que se está a estudar, para tentar avaliar o comportamento do seu análogo estável (Millward and Turner, 1995).

#### 1.2.5.2. Coeficiente de distribuição dos metais

A distribuição de um metal entre a fracção particulada e a solução pode ser quantificada por um coeficiente de distribuição condicional  $K_d$ , obtido da seguinte forma:

$$K_d = \frac{P}{C} \quad (1.2.1.)$$

em que  $P$  (p/p) e  $C$  (p/v) são as concentrações na fracção particulada e dissolvida, respectivamente (Olsen *et al.*, 1982; Morris, 1986; Turner *et al.*, 1992). Estes coeficientes têm sido considerados como uma forma adequada de representar os valores das determinações dos metais efectuadas em estuários e águas costeiras e fornecem informações sobre a mobilidade e reactividade dos elementos nestes sistemas (Förstner, 1990; Tappin *et al.*, 1995).

O coeficiente é influenciado pelos processos que afectam a distribuição dos metais entre a fracção dissolvida e particulada, tais como adsorção, dessorção, troca iónica, precipitação e dissolução (Li *et al.*, 1984; Förstner, 1990; Turner *et al.*, 1992). Alguns trabalhos demonstraram ainda a importância relevante que a concentração e a composição da matéria particulada em suspensão pode ter no valor do coeficiente (Morris, 1986; Förstner, 1989; Turner *et al.*, 1992). Este coeficiente, contudo, tem validade se considerarmos os seguintes pressupostos: existência de equilíbrio rápido e completo entre as fracções particulada e dissolvida; população de partículas presentes tem propriedades de superfície homogéneas; a especiação dos metais dissolvidos não é complexa (Millward, 1995). O pré-tratamento das amostras e a técnica de separação das duas fracções que é usada, podem afectar de forma relevante os valores do coeficiente de distribuição (Förstner, 1990; Tappin *et al.*, 1995). Apesar destas restrições, os valores do coeficiente de distribuição têm sido aplicados com resultados satisfatórios na modelização da distribuição dos metais em sistemas estuarinos (Harris *et al.*, 1993), o que tem contribuído para que se continue a tentar obter valores de

coeficientes de distribuição, quer através da determinação das concentrações dos metais em amostras reais, quer através de experiências laboratoriais usando técnicas com radioisótopos.

### 1.3. MERCÚRIO COMO POLUENTE EM SISTEMAS AQUÁTICOS

#### 1.3.1. INTRODUÇÃO

A influência do mercúrio de origem antropogénica no ambiente persistirá por um período de tempo substancial após a redução das emissões, ou seja, os efeitos no ambiente não serão imediatamente reduzidos mesmo que terminem todas as emissões do metal, mas irão manter-se ainda por muito tempo (Kudo and Miyahara, 1992; Krom *et al.*, 1994). Deste facto resulta a importância dos estudos ambientais do mercúrio.

O mercúrio teve sempre um "lugar especial" na história da Química. Foi usado pelos Egípcios, cerca de 1600 AC, em cerimónias religiosas, em decoração e em cosméticos. Desde 500 AC que o mercúrio tem sido utilizado na extracção de outros minérios por amalgamação, principalmente na extracção de ouro (processo que até há bem pouco tempo continuava a ser usado na selva amazónica) (Aylett, 1975; Paasivirta, 1991). Durante muitos anos foram feitas diversas tentativas de converter o mercúrio em ouro. Os sais de mercúrio foram extensivamente usados como inibidores do crescimento de bactérias. A grande afinidade deste elemento por grupos contendo enxofre, como é o caso das proteínas, fez com que o mercúrio fosse bastante utilizado no estudo da estrutura e das funções das proteínas (Mitra, 1986).

Durante as duas últimas décadas, o mercúrio tem continuado a ser motivo de interesse científico, devido às alterações que a sua presença provoca nos ecossistemas (Mitra, 1986; Drabaek and Iverfeldt, 1992). A presença e a dispersão de mercúrio no ambiente é motivo de preocupação porque este elemento é tóxico para todos os organismos vivos (Lindberg *et al.*, 1987; Cossa *et al.*, 1988; Bacci, 1989; Kudo and Miyahara, 1992). Por outro lado, o mercúrio é também persistente e bioacumulável, ou seja, uma vez disperso no ambiente, o elemento e os seus compostos não se transformam em substâncias inofensivas, ao serem reciclados por processos físicos, químicos ou biológicos; além disso, o mercúrio acumula-se nos organismos vivos em quantidades superiores às presentes no ambiente em que estes vivem, pelo facto de os processos de absorção do elemento serem mais rápidos que os processos de eliminação. De uma forma muito geral, pode dizer-se que os efeitos do mercúrio no organismo se relacionam com a inibição da actividade enzimática e alterações das propriedades das membranas celulares.

Uma das maiores e das mais bem conhecidas intoxicações com mercúrio ocorreu no Japão, entre 1953 e 1960, ficou registada como a "Doença de Minamata" e alertou cientistas, industriais e políticos para as consequências do uso indiscriminado do mercúrio, assim como para a importância que a descarga de outros metais tóxicos podia assumir na contaminação do ambiente. No exemplo de Minamata, o facto de os pescadores terem sido os mais afectados pela contaminação com mercúrio, permitiu aos investigadores identificar mais facilmente a causa do problema como sendo devida à ingestão de peixe contaminado com o metal (Goldberg, 1975; Förstner and Wittmann, 1981; Mitra, 1986; Kudo and Miyahara, 1992). A existência de uma indústria produtora de resinas de policloreto de vinilo na região, que descarregava mercúrio na baía de Minamata, sendo este bacteriologicamente transformado em metilmercúrio, contaminou os produtos do mar que eram consumidos pelos pescadores locais (Goldberg, 1975; Förstner and Wittmann, 1981; Kudo and Miyahara, 1992). Desde 1952 até 1971 foram registados 269 casos da doença de Minamata, resultando na morte de 49 pessoas (WHO, 1976); em 1987 tinham sido identificados 1742 casos da doença de Minamata (Kudo and Miyahara, 1992). O desastre ocorrido na baía de Minamata realçou a importância da bioacumulação de mercúrio na cadeia trófica e da forma físico-química do metal na sua toxicidade (Kudo and Miyahara, 1992). Outros casos de intoxicação grave com mercúrio ocorreram em Niigata, Japão, em 1965 e no Iraque, em 1971-1972 (Förstner and Wittmann, 1981).

O mercúrio encontra-se hoje disperso por todo o Planeta, tendo-se verificado, inclusive, a presença deste elemento em pinguins das regiões polares do Sul; isto poderá ser explicado pela fixação de compostos de mercúrio inalados e que terão sido transportados pela atmosfera. Também foi encontrado mercúrio nos glaciares da Antártida e do Ártico, o que reflecte a dispersão e contaminação global com mercúrio devida à circulação atmosférica (Mitra, 1986; Mason *et al.*, 1994). Tem-se também verificado que a água do mar, o ar, assim como o cabelo das pessoas do hemisfério Norte, possuem maiores teores de mercúrio que no hemisfério Sul, em virtude da maior industrialização do Norte e às características do sistema de circulação na estratosfera (Mitra, 1986; Drabaek and Iverfeldt, 1992).

O conteúdo de mercúrio presente no meio estuarino influencia directamente o grau de contaminação dos organismos vivos desse meio. Os organismos vivos podem ser contaminados através da fixação do mercúrio dissolvido na água (por absorção através das superfícies de



contacto com o meio ambiente externo) ou por ingestão de partículas e de outros organismos que contenham o elemento. O mercúrio pode entrar no organismo Humano essencialmente pela via respiratória e pela via alimentar (WHO, 1976). Contudo, os alimentos são a principal via de exposição dos seres Humanos, dependendo o grau de exposição dos hábitos alimentares de cada indivíduo (Stoker and Seager, 1976; Lindberg *et al.*, 1987). O consumo directo de peixes ou de produtos deles derivados, a ingestão de animais em cuja dieta entrou a farinha de peixe ou alimentados com pastagens que cresceram em terras contaminadas, de aves piscícolas ou de cereais produzidos em terrenos contaminados, são algumas das possíveis formas de contaminação do Homem (Lindberg *et al.*, 1987). Desta forma, a contaminação dos organismos pode chegar ao Homem através da cadeia trófica normal. Na Figura 1.3.1. é apresentada uma cadeia alimentar típica para o mercúrio (Förstner and Wittmann, 1981).

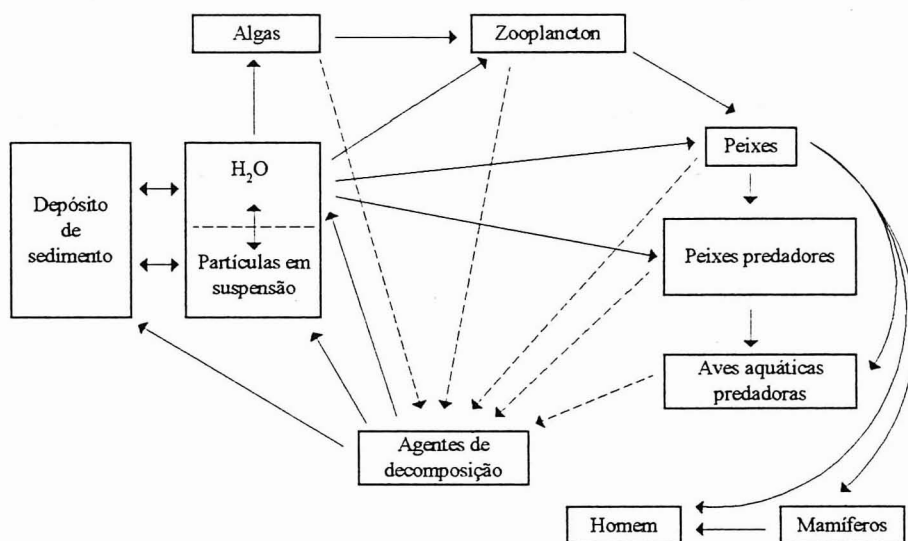


Figura 1.3.1. - Modelo de cadeia alimentar para o mercúrio (Förstner and Wittmann, 1981).

De todos os compostos de mercúrio, o metilmercúrio e outras formas alquiladas do elemento são as mais tóxicas para os seres Humanos (Stoker and Seager, 1976; Drabaek and Iverfeldt, 1992). Isto resulta do facto de estes compostos penetrarem rápida e facilmente no organismo, aí permanecerem muito tempo, introduzindo alterações irreversíveis no sistema nervoso (Stoker and Seager, 1976). No Homem, a eliminação do mercúrio ocorre principalmente pela via urinária (inorgânico) e pelas fezes (metilmercúrio e outros compostos orgânicos) (WHO, 1976; Mitra, 1986). O tempo de vida médio para a eliminação do metilmercúrio do corpo Humano é de 75 dias e para a eliminação do mercúrio inorgânico de 42 dias (WHO, 1976; Weber, 1983; Mitra, 1986; Tollefson and Cordle, 1986).

A concentração de metilmercúrio no sangue é um dos melhores indicadores da intoxicação do Homem com este composto. Tem também sido encontrada uma boa correlação entre os níveis de metilmercúrio no sangue e no cabelo (WHO, 1976; Mitra, 1986; Tollefson and Cordle, 1986).

### 1.3.2. USOS ACTUAIS E EMISSÕES DE MERCÚRIO PARA O AMBIENTE

A emissão de mercúrio para o ambiente é principalmente devida a processos naturais, de entre os quais se realça a desintegração e a decomposição das rochas e dos minerais por acção dos agentes atmosféricos e a actividade vulcânica. Contudo, uma grande parte do mercúrio existente nos ecossistemas é também proveniente de processos antropogénicos, podendo estas emissões assumir grande importância a nível local (Lindberg *et al.*, 1987), tal como acontece na Ria de Aveiro. Vários trabalhos têm indicado que, de uma forma global, as emissões naturais de mercúrio para o ambiente são quantitativamente comparáveis às emissões antropogénicas (Lindberg *et al.*, 1975; Lindqvist *et al.*, 1984; Lindberg *et al.*, 1987; D'Itri, 1990). Os principais processos antropogénicos responsáveis pela emissão de importantes quantidades de mercúrio para o ambiente tem sido (Stoker and Seager, 1976; Lindqvist *et al.*, 1984; Bilinski *et al.*, 1992): extracção de minérios; queima de combustíveis fósseis (carvão e petróleo); descarga de efluentes de indústrias químicas (produção de cloro e soda cáustica, papel e tintas); utilização de insecticidas (fungicidas e pesticidas); fabrico e uso de equipamento eléctrico e de medida (termómetros, barómetros, interruptores, pilhas e lâmpadas); utilização em diversas amálgamas entre as quais se salienta a usada nas preparações dentais; descarga de esgotos domésticos.

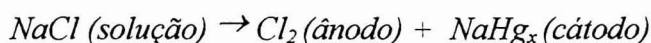
Até há alguns anos atrás, cerca de 20000 toneladas por ano de mercúrio eram colocadas no ambiente pelas indústrias (WHO, 1976; Mitra, 1986), sendo reciclado apenas 20% do mercúrio utilizado anualmente nos países da OCDE (Mitra, 1986). Relativamente aos esgotos domésticos, estima-se que cerca de 200 a 400 kg de mercúrio por ano e por cada milhão de habitantes, sejam descarregados no ambiente (WHO, 1976; Mitra, 1986).

Desde 1850, a maior parte do mercúrio consumido em todo o Mundo provém da Espanha (Almaden), ex-Jugoslávia (Idria), Itália (Monte Amiata), Estados Unidos da América (Califórnia) e ex-União Soviética (Aylett, 1975; So, 1979; Mitra, 1986).

Um dos minerais mais ricos em mercúrio é o cinábrio; contém 86.2% de mercúrio e 13.8% de enxofre, pertence ao sistema cristalino trigonal-trapezoidal; a estrutura do cinábrio é

do tipo NaCl distorcida, em que cada átomo de mercúrio está rodeado de seis átomos de enxofre nos cantos de um octaedro distorcido (Mitra, 1986).

No que se refere à contaminação antropogénica com mercúrio, um dos maiores problemas até há poucos anos atrás era provocado pelas indústrias produtoras de cloro e de soda cáustica, que usavam células de mercúrio (Förstner and Wittmann, 1981); o cloro e a soda cáustica eram produzidos por electrólise de soluções de cloreto de sódio (vulgarmente denominadas salmoura), usando o processo de cátodo de mercúrio (Stoker and Seager, 1976; Mitra, 1986; Gonzalez, 1991). Este processo industrial de produção dos referidos produtos químicos ocorre em duas etapas: inicialmente o ião sódio da salmoura forma uma amálgama com um filme de mercúrio elementar que flui no fundo de uma célula primária de aço e forma paralelepípedica, libertando-se o cloro gasoso por oxidação do ião cloreto; o mercúrio do fundo da célula funciona como cátodo; o ânodo era, no processo mais antigo, feito de placas de grafite, mas actualmente é de titânio activado, sendo as placas mergulhadas na salmoura e mantidas a alguns milímetros do fundo das células. Na segunda etapa a amálgama formada anteriormente é colocada em contacto com água numa célula secundária, cilíndrica e vertical, ocorrendo decomposição da amálgama, com formação de soda cáustica e hidrogénio; o mercúrio regenerado é enviado para a célula onde ocorre a primeira etapa (Andren and Nriagu, 1979; Mitra, 1986; Sousa e Santos, 1995). As reacções envolvidas são as seguintes:



Em geral, uma célula de mercúrio de 30 m<sup>2</sup> continha cerca de 5400 kg de mercúrio, o qual circulava em sistema fechado e era reusado indefinidamente. Contudo, em virtude de circunstâncias operacionais, podiam existir perdas de mercúrio de 150 a 250 g kg<sup>-1</sup> de cloro produzido e a soda cáustica obtida por este processo continha cerca de 4 a 5 mg kg<sup>-1</sup> de mercúrio (Andren and Nriagu, 1979; Mitra, 1986). Assim, e uma vez que o cloro e a soda cáustica são bastante utilizados em diversos processos industriais, as indústrias que os produzem podem ser fontes significativas de mercúrio para o ambiente (Mitra, 1986).

Actualmente, as perdas de mercúrio no processo que utiliza o elemento como cátodo são menores, em virtude do desenvolvimento a nível tecnológico deste processo de produção: configurações herméticas das caixas de entrada e de saída das células onde se dá a electrólise,

controlo do caudal de mercúrio nas células, controlo do desgaste dos ânodos, purificação dos produtos à saída das células, melhor purificação da salmoura, utilização de materiais mais duráveis e de técnicas de manutenção mais modernas e eficientes (Sousa e Santos, 1995). O mercúrio proveniente deste tipo de indústrias encontra-se predominantemente na forma de  $\text{HgCl}_2$  (Förstner and Wittmann, 1981). Existem, no entanto, processos alternativos de produção de cloro e soda cáustica que são menos poluentes, mas que exigem maior investimento em equipamento, nomeadamente o processo de diafragma e o de membrana (Sousa e Santos, 1995).

A contaminação da Ria de Aveiro com mercúrio foi principalmente devida à existência de uma indústria de cloro e soda cáustica que usava um processo de cátodo de mercúrio e que descarregava o seu efluente líquido, quase sem nenhum tratamento prévio, nas águas da Ria.

O reconhecimento dos diversos problemas causados pela existência de mercúrio nos sistemas estuarinos fez com que fosse importante compreender como é que o mercúrio, hoje existente nestes sistemas, poderá ser removido ou imobilizado. Muitas têm sido as propostas desenvolvidas nesse sentido e estas incluem (Stoker and Seager, 1976; Förstner and Wittmann, 1981): remoção do mercúrio por dragagem dos locais contaminados; conversão do mercúrio à forma de sulfureto (este composto é dificilmente mobilizado); associação do mercúrio com material inorgânico; cobertura dos locais contaminados com material inerte.

Qualquer uma destas propostas tem custos elevados e por isso, na opinião de alguns investigadores, a forma de acção mais lógica é não fazer nada com os sedimentos contaminados, uma vez que as descargas com elevados níveis de mercúrio têm vindo a diminuir e, na maior parte dos sistemas estuarinos, os processos de sedimentação natural farão com que sejam totalmente cobertos os sedimentos contaminados (Stoker and Seager, 1976).

### **1.3.3. PRINCIPAIS TRANSFORMAÇÕES DO MERCÚRIO**

Os processos de transformação do mercúrio têm sido extensivamente estudados em virtude do facto de na água, ar, solo e sedimentos, o elemento se encontrar predominantemente em formas inorgânicas, enquanto que nos organismos vivos a maior quantidade de mercúrio está na forma de metilmercúrio (Paasivirta, 1991).

Na circulação biogeoquímica do mercúrio, as formas químicas mais representativas do elemento são: vapor de mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ), mercúrio inorgânico divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ), metil e dimetilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) (Fitzgerald, 1986). O mercúrio elementar tem elevada pressão de vapor, é pouco solúvel na água e é o principal componente do mercúrio gasoso da atmosfera (Lindqvist *et al.*, 1984); o mercúrio elementar encontra-se em soluções aquosas apenas em condições muito redutoras. O mercúrio inorgânico tem forte afinidade para ligandos orgânicos e inorgânicos que contenham enxofre e é a principal forma nas águas naturais (Lindqvist *et al.*, 1984). A maior parte dos compostos de mercúrio inorgânico são caracterizados por uma baixa solubilidade em água e estabilidade química nos sedimentos (Bilinski *et al.*, 1992). O metilmercúrio é a forma dominante nos organismos vivos, em especial nos peixes e é capaz de passar através de importantes barreiras biológicas, como o sangue/cérebro e a placenta (WHO, 1976; Lindqvist *et al.*, 1984).

O estudo do estado físico-químico do mercúrio em sistemas aquáticos é relativamente difícil, em virtude de este elemento poder formar uma grande variedade de espécies. Por outro lado, o mercúrio elementar, o ião mercuroso e o ião mercúrico podem estar presentes, simultaneamente, no ambiente. Na Figura 1.3.2. encontram-se esquematizadas as principais transformações em que participam as diferentes formas do mercúrio que ocorrem no ambiente (Beijer and Jernelov, 1979).

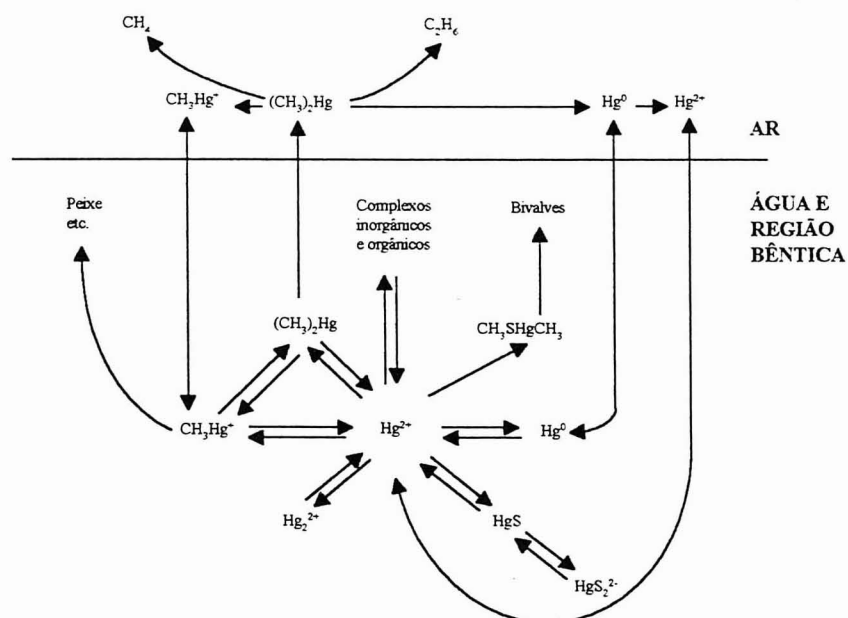


Figura 1.3.2. - Principais transformações biogeoquímicas do mercúrio no ambiente (Beijer and Jernelov, 1979).

A variedade de espécies de mercúrio presentes num estuário depende essencialmente da actividade microbiológica, das condições redox do meio e da natureza e quantidade de ligandos orgânicos e inorgânicos presentes.

#### 1.3.4. DIAGRAMAS DE ESTABILIDADE PARA ALGUMAS ESPÉCIES DE MERCÚRIO

A especiação de mercúrio em águas naturais de diferente força iónica, pH e condições redox pode ser observada nos diagramas das Figuras 1.3.3., 1.3.4. e 1.3.5.

A estabilidade dos compostos de mercúrio em sistemas aquáticos foi revista por Benes and Havlik em 1979, apresentando-se nas Figuras 1.3.3. e 1.3.4. dois dos seus diagramas. A Figura 1.3.3. apresenta o diagrama de distribuição das espécies de mercúrio em função do pH e da concentração de cloretos (Benes and Havlik, 1979; Lindqvist *et al.*, 1984). Do diagrama da Figura 1.3.3. pode concluir-se que as formas  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  e  $\text{HgCl}_2$  predominam nas condições de pH e salinidade geralmente existentes nos sistemas estuarinos e que o ião  $\text{HgCl}_4^{2-}$  é a forma predominante em águas do mar, onde as concentrações de cloreto são da ordem de  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$ .

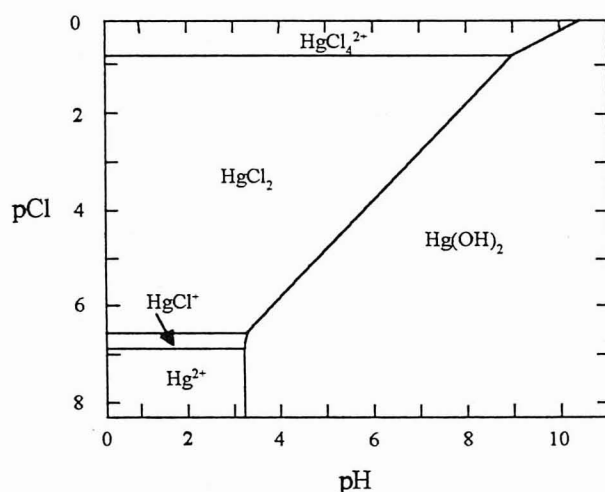


Figura 1.3.3. - Gammas de estabilidade para os cloro e hidroxio complexos de mercúrio divalente em solução aquosa (Benes and Havlik, 1979; Lindqvist *et al.*, 1984).

Em águas com baixo pH e pequena concentração de cloretos, o  $\text{Hg}^{2+}$  é a espécie predominante. O ião  $\text{Hg}^{2+}$  hidrolisa rapidamente formando a espécie  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  e, em menor quantidade, as espécies  $\text{Hg}(\text{OH})^+$  e  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$  (Baes and Mesmer, 1976). Este ião forma ainda complexos estáveis com a amónia, halogénios, sulfuretos, hidrogenosulfuretos e diversos

ligandos orgânicos. De realçar é a formação de clorocomplexos,  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  e  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , com predomínio da forma  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , que se verifica nas águas do mar (Lindberg *et al.*, 1975; Lindqvist *et al.*, 1984; Schroeder, 1988). A elevada afinidade do elemento por ligandos que possuam grupos em que o átomo dador é o enxofre faz com que, em solução, existam diversas espécies solúveis como  $\text{HgS}_2^{2-}$ ,  $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$ ,  $\text{HgS}(\text{HS})_2^{2-}$ ,  $\text{HgS}(\text{H}_2\text{S})_2^0$ . Num sistema estuarino, as formas predominantes são geralmente o  $\text{HgCl}_2$ , o  $\text{HgS}$  e o  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , dependendo a sua proporção do valor de pH e de pCl (Lindberg *et al.*, 1975; Morel, 1983; Mitra, 1986; Schroeder, 1988).

A estabilidade redox dos compostos de mercúrio é apresentada no diagrama da Figura 1.3.4. (Benes and Havlik, 1979; Lindqvist *et al.*, 1984). A análise do diagrama da Figura 1.3.4. permite dizer que a forma química do mercúrio em solução é influenciada de forma relevante pelas condições redox (determinadas principalmente pela concentração de oxigénio dissolvido e pelo conteúdo em matéria orgânica) do sistema e também pelo pH; a região de estabilidade do ião  $\text{Hg}_2^{2+}$  é relativamente estreita, devido à tendência do mercúrio monovalente para se

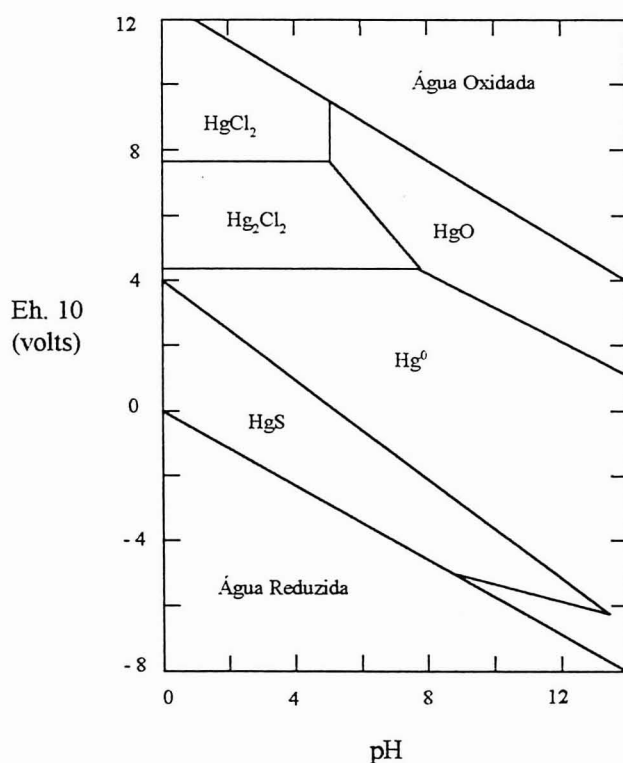


Figura 1.3.4. - Diagrama de predominância para espécies solúveis de mercúrio, em águas contendo  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{Cl}^-$  e  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Benes and Havlik, 1979; Lindqvist *et al.*, 1984).

dismutar. As formas oxidadas são estabilizadas em águas oxigenadas com  $E > 0.5 \text{ V}$  (Benes and Havlik, 1979; Lindqvist *et al.*, 1984). O mercúrio elementar presente no ar ou dissolvido na água de superfície é termodinamicamente instável, no que respeita à oxidação; contudo, os processos de oxidação são tão lentos, que o mercúrio formado na água, em condições redutoras ou por processos biológicos, pode passar através da superfície oxidante da água para a atmosfera sem se alterar (Lindqvist *et al.*, 1984). Uma quantidade significativa de complexos com o enxofre podem existir em águas que contenham este elemento. Na Figura 1.3.4., por água oxidada entende-se a camada de água superficial que está em contacto directo com a atmosfera e, por água reduzida, a água das camadas mais profundas que está em contacto com os sedimentos.

Os diagramas de predominância das espécies de mercúrio em diferentes condições físico-químicas não permitem caracterizar em detalhe a composição das soluções contendo o elemento; tal é conseguido se forem calculadas as abundâncias relativas das espécies individuais de mercúrio (em percentagem). Resultados obtidos para a especiação de mercúrio em águas de diferente força iónica e pH, estabelecida com base nas constantes de estabilidade, são apresentados na Figura 1.3.5. (Lindqvist *et al.*, 1984; Schroeder, 1988).

O mercúrio forma ainda complexos estáveis com diversos ligandos orgânicos (Benes and Havlik, 1979), de entre os quais se realça a importância das substâncias húmicas; a elevada afinidade destas substâncias pelo mercúrio deve estar associada com a reacção do mercúrio com os grupos que contêm enxofre da matéria orgânica (Benes and Havlik, 1979).

### **1.3.5. PRINCIPAIS FORMAS DE MERCÚRIO NA FRACÇÃO PARTICULADA**

O mercúrio dissolvido presente nas águas de um estuário, proveniente quer de fontes difusas quer de fontes pontuais, interacciona com a matéria particulada em suspensão e com os sedimentos e deste processo depende a quantidade de metal adsorvido, precipitado, complexado e transportado. Entre estuários existem diferenças relevantes quanto à concentração do mercúrio e dos ligandos presentes, dependendo estas de influências naturais e antropogénicas, tais como condições meteorológicas, caudal de efluentes industriais e domésticos (Leckie and James, 1976). A diferente natureza e quantidade dos constituintes orgânicos e inorgânicos que constituem a matéria coloidal, a matéria particulada e os sedimentos destes sistemas, permite explicar as variações dos coeficientes de distribuição de



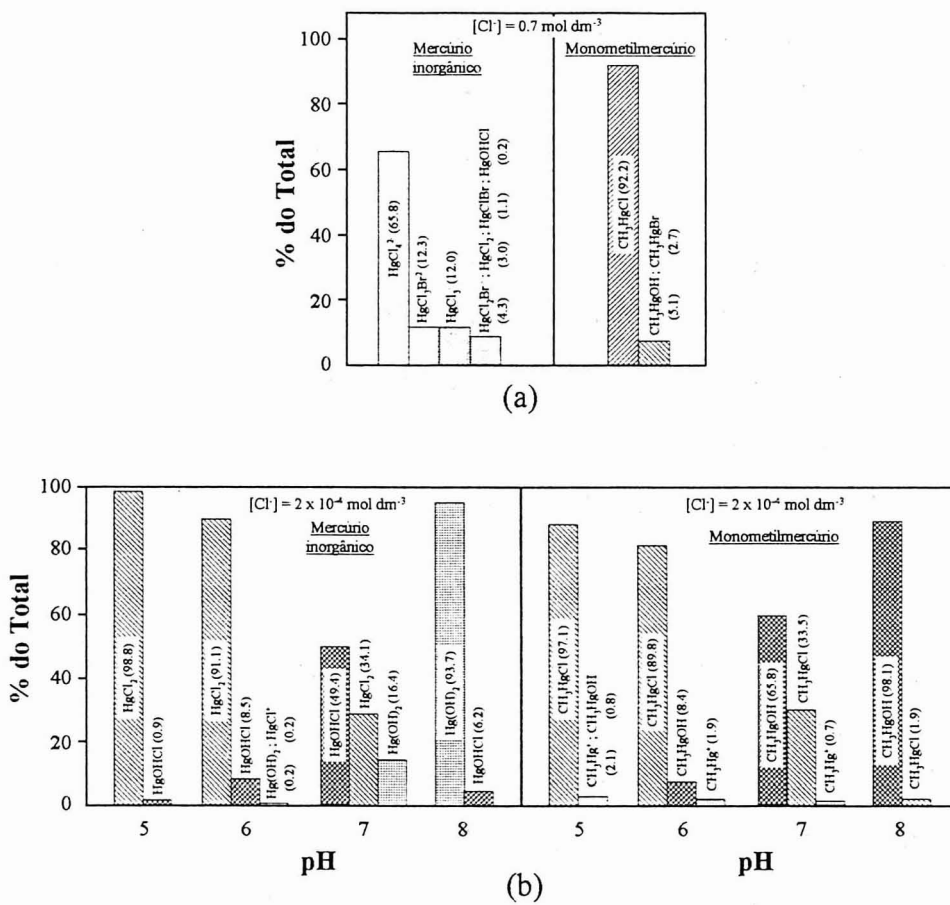


Figura 1.3.5. - Percentagens das principais espécies de mercúrio inorgânico e de monometilmercúrio: a) água do mar; b) água doce (Lindqvist et al., 1984; Schroeder, 1988).

mercúrio dissolvido/particulado, uma vez que, para além da quantidade, também as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos colóides e das partículas determinam a sua capacidade para reter o metal (Lindberg et al., 1975; Benes and Havlik, 1979).

Nos sistemas estuarinos, o mercúrio encontra-se predominantemente associado com a matéria particulada (Benes and Havlik, 1979). Um dos principais processos de interação do mercúrio com a fracção particulada consiste na adsorção do metal à superfície das partículas de matéria orgânica e de óxidos de ferro e manganês; a capacidade adsortiva e a área superficial destas partículas determinam a quantidade de mercúrio que pode ser adsorvido (D'Itri, 1990). A complexação é outro processo de interação, uma vez que nas águas existem quantidades variáveis de substâncias orgânicas e inorgânicas, na forma particulada e o mercúrio tem elevada afinidade por algumas delas, o que pode resultar na formação de complexos; este processo pode ser intensificado pela adsorção dos complexos dissolvidos à

superfície das partículas. Outro processo relaciona-se com a presença de sulfureto de hidrogénio nos sedimentos, em condições redutoras, uma vez que em condições anóxicas ocorre a redução do ião sulfato feita pelos microorganismos, o que resulta na produção de sulfureto de hidrogénio; o ião  $\text{Hg}^{2+}$  combina-se com o ião  $\text{S}^{2-}$  para formar sulfureto de mercúrio, que precipita; este composto é praticamente insolúvel em água (Leckie and James, 1976; Benes and Havlik, 1979; Förstner and Wittmann, 1981; Björnberg *et al.*, 1988), como se pode concluir pelo valor da constante do produto de solubilidade,  $K_{sp} = 10^{-53}$  (Förstner and Wittmann, 1981; Lindberg *et al.*, 1975; D'Itri, 1990). O sulfureto de mercúrio constitui uma das formas do metal mais comum em sedimentos anaeróbios (D'Itri, 1990). A boa correlação encontrada em alguns estudos entre o conteúdo em enxofre e mercúrio dos sedimentos, tem sido interpretada como sendo devida ao facto de o mercúrio se encontrar nos sedimentos na forma de sulfureto insolúvel ou adsorvido na superfície de sulfuretos minerais, tais como sulfureto de ferro (Lindberg *et al.*, 1975; Lindqvist *et al.*, 1984; D'Itri, 1990).

Em águas de pH mais elevado, a formação de óxidos de alumínio, ferro e manganês e a sua consequente precipitação, arrasta consigo o mercúrio que pode ser desta forma coprecipitado (Förstner and Wittmann, 1981). O pH influencia a extensão da hidrólise do mercúrio inorgânico divalente, assim como a formação de hidróxidos de outros elementos, com os quais o mercúrio se pode associar (Semu *et al.*, 1987).

Os compostos de mercúrio podem, no entanto, ser libertados dos sedimentos por difusão do mercúrio dissolvido na água intersticial devido a gradientes de concentração na interface água-sedimento, por saída da água intersticial provocada pelo aumento da pressão resultante da compactação dos sedimentos, por formação e libertação de bolhas de gás nos sedimentos que arrastem espécies do elemento com elevada pressão de vapor e por ressuspensão de sedimentos provocada pelos organismos vivos, pelas marés ou por operações de dragagem (Bothner *et al.*, 1980; Förstner and Wittmann, 1981).

### **1.3.6. NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NA FRACÇÃO DISSOLVIDA, NA FRACÇÃO PARTICULADA EM SUSPENSÃO E NOS SEDIMENTOS DE DIVERSOS ESTUÁRIOS**

Os múltiplos usos do mercúrio ao longo dos anos contribuíram para que os sistemas aquáticos de muitos locais geograficamente distantes, apresentem hoje níveis de concentração

do metal por vezes significativamente superiores aos valores de base. Nas tabelas seguintes são apresentados valores de concentração de mercúrio publicados para diferentes estuários.

### 1.3.6.1. Concentrações de mercúrio dissolvido

O facto de o mercúrio estar presente nas águas em concentrações muito baixas, contribui para que alguns dos valores publicados possam estar afectados de um erro por excesso, devido a contaminação da amostra durante a amostragem, tratamento laboratorial e análise (Schroeder, 1988).

Tabela 1.3.1. - Concentrações de mercúrio na fracção dissolvida ( $\text{ng l}^{-1}$ ) determinadas na Ria de Aveiro e valores publicados para outros sistemas estuarinos.

Locais	Gama de concentrações de Hg dissolvido ( $\text{ng l}^{-1}$ )	Referência
<i>Esteiro de Estarreja, Ria de Aveiro, Portugal</i>	< 40 - 8000 <sup>a</sup>	<i>Este trabalho</i>
Estuário do Tejo, Portugal	8 - 110 <sup>a</sup>	Figueres <i>et al.</i> , 1985
Estuário do Loire, França	5.5 - 300 <sup>a</sup>	Figueres <i>et al.</i> , 1985
Estuário do Gironde, França	3 - 6 <sup>a</sup>	Figueres <i>et al.</i> , 1985
Estuário do Mersey, Inglaterra	5 - 185	Campbell <i>et al.</i> , 1986
Sudoeste do Mar Negro, Bulgária	100 - 1100 <sup>b</sup>	Andreev, 1987
Estuário do Saint Lawrence, França	0.48 - 2.4 <sup>a</sup>	Cossa <i>et al.</i> , 1988
Estuário do Kelang, Malásia	100 - 6500 <sup>b</sup>	Law and Singh, 1987
Estuário do Rio Scheldt, Bélgica	6.8 - 48.2 <sup>a</sup>	Temmerman <i>et al.</i> , 1988
Canal Inglês, Inglaterra	0.2 - 4.1 <sup>b</sup>	Cossa and Fileman, 1991
Sistema do Delta do Rio Reno, França	0.58 - 3.2 <sup>a</sup>	Cossa and Martin, 1991
Mar Adriático, Itália	2.03 - 6.75 <sup>a</sup>	Ferrara and Maserti, 1992
Noroeste do Oceano Atlântico	0.4 - 2.0 <sup>b</sup>	Gill and Fitzgerald, 1985
Norte do Oceano Pacífico	0.23 - 0.39 <sup>b</sup>	Gill and Fitzgerald, 1985
Baía de Liverpool, Inglaterra	13 - 40	Campbell <i>et al.</i> , 1986
Rio Wabigoon, Canadá	1.5 - 48 <sup>b</sup>	Parks <i>et al.</i> , 1986
Baía da Biscaia, França	0.5 - 5.5 <sup>b</sup>	Cossa and Noël, 1987
Rio Garonne e Estuário do Gironde, França	2.3 - 7.6 <sup>a</sup>	Cossa and Noël, 1987
Estuário do Rio Rushikulya, Índia	7000 - 480000 <sup>b</sup>	Shaw <i>et al.</i> , 1988
Sistema dos Rios Wabigoon-English, Canadá	3 - 26 <sup>b</sup>	Parks, 1988

<sup>a</sup> amostras de água filtradas; <sup>b</sup> amostras de água não filtradas.

A Tabela 1.3.2. apresenta a gama de valores de concentração de mercúrio total dissolvido que podem ser considerados representativos de sistemas aquáticos não contaminados com o metal (Lindqvist *et al.*, 1984; Schroeder, 1988). Valores da mesma ordem de grandeza dos apresentados na Tabela 1.3.2., são indicados em outros trabalhos (Drabaek and Iverfeldt, 1992).

Tabela 1.3.2. - Concentrações de mercúrio em águas não contaminadas ( $\text{ng l}^{-1}$ ) (Lindqvist et al., 1984; Schroeder, 1988).

Tipo de água	[Hg] ( $\text{ng l}^{-1}$ )
Água do mar oceânica costeira	0.5 - 3 2 - 15
Água doce rios e lagos	1 - 5
Água da chuva	2 - 10

### 1.3.6.2. Concentrações de mercúrio na fracção particulada em suspensão

Tabela 1.3.3. - Concentrações de mercúrio determinadas na matéria particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) na Ria de Aveiro e valores publicados para outros sistemas estuarinos.

Locais	Gama de concentrações de Hg na matéria em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Referência
<i>Esteiro de Estarreja, Ria de Aveiro, Portugal</i>	1.8 - 842	<i>Este trabalho</i>
Estuário do Tejo, Portugal	0.89 - 22.3	Figueres et al., 1985
Estuário do Loire, França	0.10 - 1.62	Figueres et al., 1985
Estuário do Gironde, França	0.26 - 0.90	Figueres et al., 1985
Estuário do Mersey, Inglaterra	3 - 7	Campbell et al., 1986
Estuário do Rio Scheldt, Bélgica	0.101 - 0.535	Temmerman et al., 1988
Canal Inglês, Inglaterra	0.46 - 1.77	Cossa and Fileman, 1991
Sistema do Delta do Rio Reno, França	0.23 - 1.71	Cossa and Martin, 1991
Rio Sagua la Grande, Cuba	0.13 - 76	Gonzalez, 1991
Rio Reno, França	0.42 - 1.44	Figueres et al., 1985
Rio Elbe, Alemanha	5 - 100	Wilken and Hintelmann, 1991

### 1.3.6.3. Concentrações de mercúrio nos sedimentos

Alguns trabalhos referem como nível de base para a concentração de mercúrio nos sedimentos, um valor entre 0.030 e 0.050  $\mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento seco (Förstner and Wittmann, 1981; Donard et al., 1983; Lindqvist et al., 1984; Figueres et al., 1985; Parks, 1988; D'Itri, 1990; Lacerda et al., 1993).

Uma análise sumária dos níveis de concentração determinados neste trabalho nas águas, matéria particulada em suspensão e sedimentos, permite dizer que, comparativamente com os outros locais mencionados nas tabelas anteriores, os valores de mercúrio na área da Ria onde

Tabela 1.3.4. - Concentrações de Hg nos sedimentos superficiais ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) da Ria de Aveiro e valores publicados para outros sistemas estuarinos (concentrações expressas em termos de peso seco do sedimento).

Locais	Gama de concentrações de Hg nos sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Referência
<i>Esteiro de Estarreja, Ria de Aveiro, Portugal</i>	22 - 536 <sup>d</sup>	<i>Este trabalho</i>
Ria de Aveiro, Portugal	0.05 - 850 <sup>e</sup> < 0.4 - 180 <sup>e</sup>	Lucas <i>et al.</i> , 1986 Hall <i>et al.</i> , 1987
Baía de Minamata, Japão	12 - 2010	Förstner and Wittmann, 1981; D'Itri, 1990
Baía Bellingham, E.U.A.	0.98 - 127 <sup>a</sup>	Bothner <i>et al.</i> , 1980
Estuário do Tejo, Portugal	0.044 - 42.5 <sup>a</sup>	Figueres <i>et al.</i> , 1985
Estuário do Gironde, França	0.150 - 0.450 <sup>a</sup>	Donard <i>et al.</i> , 1983
Estuário do Rio Scheldt, Bélgica	0.127 - 0.589 <sup>a</sup>	Temmerman <i>et al.</i> , 1988
Estuário do Rio Plym, Inglaterra	0.018 - 2.6 <sup>a</sup>	Millward e Herbert, 1981
Norte do Mar Tirreno, Itália	0.1 - 11 <sup>a</sup> 0.41 - 4.06 <sup>a</sup> 0.79 - 3.40 <sup>c</sup>	Baldi <i>et al.</i> , 1979 Baldi and Bargagli, 1984 Baldi and Bargagli, 1984
Estuário do Wyre, Inglaterra	0.1 - 29 <sup>a</sup>	Rae and Aston, 1981
Mar Adriático, Itália	0.02 - 8.63 <sup>b</sup>	Ferrara and Maserti, 1992
Baía Izmir, Turquia	0.03 - 1.30 <sup>a</sup>	Balci and Türkoglu, 1993
Fiorde Saguenay, Canadá	0.39 - 1.51 <sup>a</sup>	Gagnon <i>et al.</i> , 1993
Plataforma continental do Rio Paraíba do Sul, Brasil	0.050 - 0.145 <sup>a</sup>	Lacerda <i>et al.</i> , 1993
Oeste da Baía de Bengala, Índia	0.95 - 5.25 <sup>a</sup>	Sasamal <i>et al.</i> , 1987
Estuário do Hooghly, Índia	1.20 - 1.75 <sup>a</sup>	Sasamal <i>et al.</i> , 1987
Estuário do Rushikulya, Índia	0.75 - 55.15 <sup>a</sup> 0.03 - 655 <sup>a</sup>	Sasamal <i>et al.</i> , 1987 Shaw <i>et al.</i> , 1988
Baía de Hayfa, Israel	0.035 - 0.656 <sup>b</sup>	Krom <i>et al.</i> , 1994
Alto Rio Wisconsin, E.U.A.	0.02 - 1.8 <sup>a</sup>	Rada <i>et al.</i> , 1986
Canal Thana (Ilha de Bombaim), Índia	0.21 - 9.62 <sup>a</sup>	Mahajan and Srinivasan, 1988
Estuário do Ulhas, Índia	0.17 - 7.58 <sup>a</sup>	Mahajan and Srinivasan, 1988
Oeste da bacia Mediterrânica, Itália	0.07 - 1.62 <sup>a</sup>	Bargagli <i>et al.</i> , 1988
Estuário do Kelang, Malásia	0.03 - 0.45 <sup>a</sup>	Law and Singh, 1987
Sistema dos Rios Wabigoon-English, Canadá	0.01 - 3.00 <sup>a</sup>	Parks, 1988
Rio Sagua la Grande, Cuba	0.05 - 0.17 <sup>d</sup>	Gonzalez, 1991
Rio Elbe, Alemanha	2 - 59 <sup>a</sup>	Wilken and Hintelmann, 1991
Baía de Liverpool, Inglaterra	0.02 - 2.09 <sup>f</sup> 0.03 - 0.178 <sup>g</sup>	Camacho-Ibar <i>et al.</i> , 1992
Estuário do Mersey, Inglaterra	< 0.1 - 4.8 <sup>a</sup>	Bartlett and Craig, 1981

<sup>a</sup> fracção sedimento total; <sup>b</sup> fracção < 250  $\mu\text{m}$ ; <sup>c</sup> fracção 2 - 15  $\mu\text{m}$ ; <sup>d</sup> fracção < 63  $\mu\text{m}$ ; <sup>e</sup> fracção < 40  $\mu\text{m}$ ; <sup>f</sup> fracção < 90  $\mu\text{m}$ ; <sup>g</sup> fracção 90 - 500  $\mu\text{m}$ .

se realizou este estudo, apresentam quase sempre os valores mais elevados, o que representa um elevado grau de contaminação da área com o metal e alerta para a necessidade de serem efectuados mais estudos sobre o transporte e reactividade do elemento na Ria, assim como elaborar hipóteses de recuperação das zonas mais afectadas pela contaminação.

### **1.3.7. LEGISLAÇÃO EXISTENTE SOBRE CONTAMINAÇÃO COM MERCÚRIO**

A preocupação crescente com a presença de mercúrio no ambiente, fez com que muitos países tenham já adoptado legislação restritiva, no sentido de evitar uma dissipação excessiva do elemento no ambiente. Assim, e para evitar que as populações tenham uma exposição ao mercúrio superior à "dose tolerável", foram estabelecidas concentrações máximas de mercúrio nos alimentos para consumo Humano. Os limites em vigor em diversos países variam entre 0.3 e 1.0  $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso fresco. Em Portugal, foi estabelecido um limite de 1.0  $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso fresco (Portaria n.º 226/90).

Com o mesmo objectivo, a União Europeia criou há alguns anos atrás directivas sobre a qualidade das águas, nas quais se encontra estabelecido o teor máximo de mercúrio, não só em águas destinadas a consumo Humano, como para diversos outros fins e também directivas com os valores para a concentração máxima admissível e o nível guia de concentração nas descargas de mercúrio permitidas para as indústrias de cloro e soda e para vários outros utilizadores do metal (Directiva 79/869/CEE, 1979; Directiva 82/176/CEE, 1982; Directiva 84/156/CEE, 1984). Desde que Portugal se tornou membro da Comunidade, estas directivas têm sido a base de trabalho para o desenvolvimento de uma política nacional de protecção das águas.

Em 1990, foram também aprovadas normas gerais Portuguesas que regulamentam a qualidade de diversos tipos de água e onde são estabelecidos os teores de vários constituintes que podem estar presentes nas descargas de águas residuais (Decreto Lei n.º 74/90, Anexo XXV), sendo o valor máximo admissível para o mercúrio total de 50  $\mu\text{g l}^{-1}$ . O mercúrio é um dos metais cujo controlo a União Europeia considera prioritário. O mesmo acontece com as Convenções Internacionais para a protecção do meio hídrico, nomeadamente as que dizem respeito à utilização de águas marítimas Internacionais, entre as quais se realçam as Convenções de Oslo e de Paris, também ratificadas por Portugal. Contudo, apenas em Outubro de 1993, foram publicadas em Portugal normas específicas de descarga de águas residuais do sector da electrólise dos cloretos alcalinos, expressas em termos de mercúrio rejeitado

(Portaria n.º 1033/93); nesta Portaria é estabelecido um limite máximo para a emissão de mercúrio por estas indústrias (Tabela 1.3.5.). Como se verificará posteriormente, a descarga da unidade produtora de cloro localizada em Estarreja apresentava, até há alguns anos atrás, valores muito superiores de mercúrio no efluente rejeitado.

Do ponto de vista económico, a aplicação rigorosa dos limites legais teria consequências negativas na pesca, uma vez que a venda de algumas espécies de locais específicos da Ria de Aveiro seria proibida. A informação directa aos grupos de risco (mulheres grávidas, crianças e grandes consumidores de peixe) sobre as quantidades e as espécies a ingerir, pode ser uma forma preventiva eficaz.

*Tabela 1.3.5. - Normas de descarga das águas residuais referentes à emissão de mercúrio do sector da electrólise dos cloretos alcalinos (Portaria n.º 1033/93).*

Processo	Valor máximo admissível	
	Gramas/tonelada de cloro	Concentração ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )
Salmoura reciclada	0.5 <sup>a</sup> 1.0 <sup>b</sup>	50 <sup>c</sup>
Salmoura perdida	5.0 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> *Aplicável ao mercúrio presente nas águas residuais provenientes da unidade de produção de cloro.*

<sup>b</sup> *Aplicável à quantidade total de mercúrio presente em todas as águas residuais que contenham mercúrio, provenientes do estabelecimento industrial.*

<sup>c</sup> *Aplicável à quantidade total de mercúrio presente em todas as descargas de águas que contenham mercúrio provenientes da área do estabelecimento industrial.*

No que se refere à estrutura da administração Portuguesa que gere a zona costeira, esta é complexa. As responsabilidades estão distribuídas por vários sectores governamentais, tais como agricultura, indústria, turismo, planeamento e ambiente. Por outro lado, estas responsabilidades estão ainda divididas por diferentes níveis administrativos, como seja o nível local, regional e nacional. Esta situação é responsável pela ausência de um programa de análises e de monitorização sistemático e coordenado. Relativamente à legislação Portuguesa que regulamenta os usos dos recursos das zonas costeiras, esta abrange diversos aspectos, mas por vezes na forma de leis básicas e decretos gerais. No entanto, têm sido feitos esforços recentes para desenvolver regulamentação de protecção e conservação do ambiente, principalmente devido à necessidade urgente de implementação das directivas da União Europeia e à maior pressão dos organismos não governamentais preocupados com a qualidade do ambiente.

## 1.4. RIA DE AVEIRO: PROBLEMAS DE POLUIÇÃO

### 1.4.1. DESCRIÇÃO GERAL DA RIA

A Ria de Aveiro é uma laguna situada na zona litoral da Região Centro de Portugal. Na Figura 1.4.1. é apresentada a localização e distribuição espacial actual da Ria de Aveiro. A Ria comunica com o mar (Oceano Atlântico) por uma abertura de dimensões reduzidas, situada a  $40^{\circ} 30'N$  e  $8^{\circ} 44'W$ . A comunicação com o mar é mantida aberta artificialmente exigindo, ainda

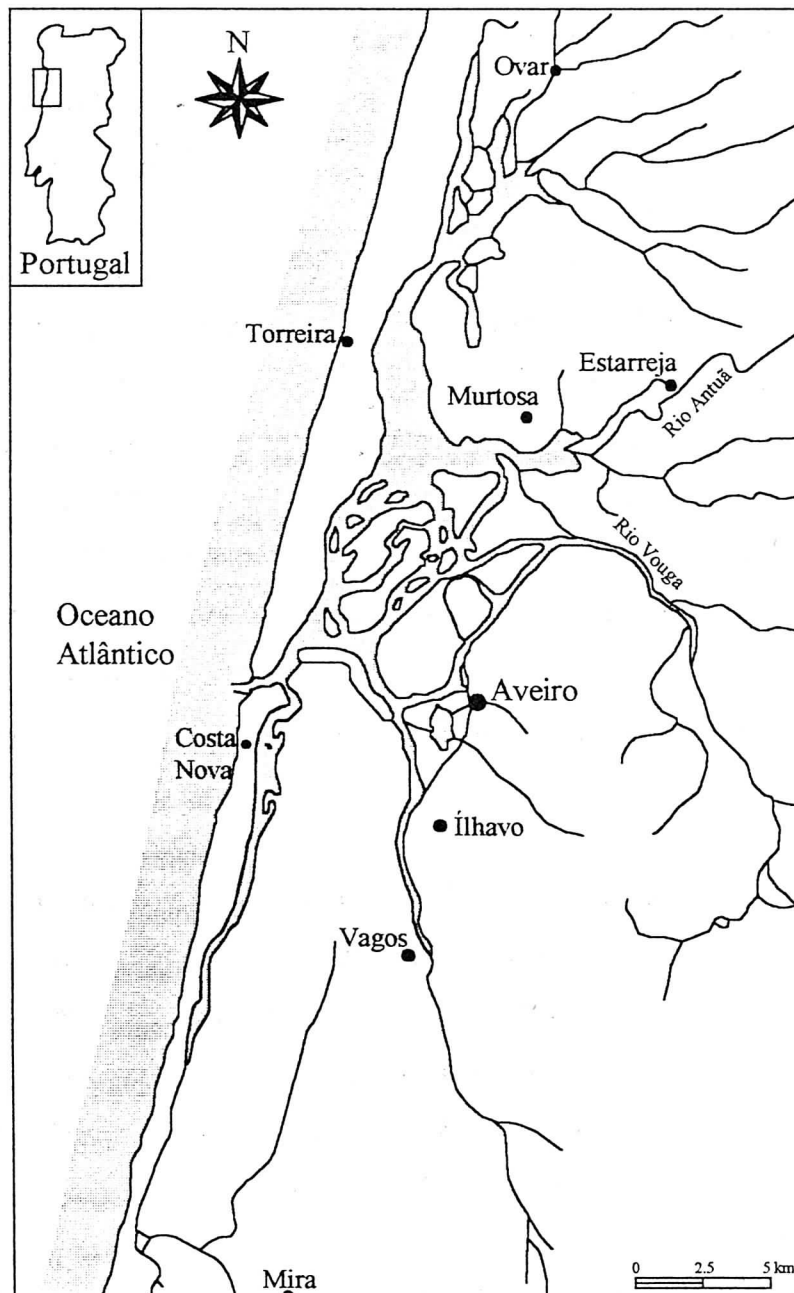


Figura 1.4.1. - Localização e distribuição espacial actual da Ria de Aveiro.



hoje, dragagens regulares nos canais principais (Barrosa, 1985a), para que continue a ser possível o contacto directo e permanente com as águas marinhas, assim como a constante troca de massas de água correspondente à penetração na Ria da onda de maré que se propaga de Sul para Norte ao longo da costa oeste de Portugal. A Ria de Aveiro tem sido classificada como um estuário de barreira ("bar-built estuary") (Hall, 1982), tendo em conta a sua origem e formação.

A área molhada pela Ria é de aproximadamente 47 km<sup>2</sup> em preia-mar e de 43 km<sup>2</sup> em baixa-mar (Hall, 1982). O seu comprimento, segundo o seu eixo longitudinal, é de 45 km e a sua largura máxima de 8.5 km (Oliveira, 1988; Reis, 1993). A Ria ocupa uma área total de 11000 ha, distribuídos pelos concelhos de Ovar, Murtosa, Estarreja, Aveiro, Ílhavo, Vagos e Mira (Reis, 1993). A Ria possui numerosas ramificações, uma profundidade média inferior a 1 m, com excepção dos canais de navegação onde se fazem periodicamente operações de dragagem e se encontram profundidades de 4 a 7 m. A profundidade dos canais tem diminuído ao longo dos tempos, sendo a tendência geral para o assoreamento, uma vez que a hidrodinâmica característica da Ria faz com que a deposição de sedimentos trazidos pelos rios que desaguam na Ria, das partículas arrastadas pelos ventos e escorrências superficiais e dos sedimentos que entram na Barra arrastados pelas correntes marítimas, seja um processo contínuo. No entanto, e apesar desta tendência, nos últimos 35 anos verificou-se um aprofundamento médio de 0.4 m, devido ao efeito das dragagens constantes. A zona central da laguna é ocupada por salinas, aquacultura e ilhas de junco separadas por uma rede de canais de água.

São quatro os principais braços da Ria: ao Norte, o braço da Torreira-Ovar (Canal de Ovar), o mais profundo de todos, com 25 km de comprimento paralelos à costa, bastante largo em frente da Torreira (2 km); ao Centro a "Ria da Murtosa", que se ramifica em numerosos Esteiros em frente ao bico do Muranzel e onde desagua o Rio Antuã; a Sul o Canal de Ílhavo, com 7 km de comprimento e 200 m de largura máxima; a Sudoeste o Canal de Mira, com 14 km de comprimento e 300 m de largura máxima (Oliveira, 1988).

O Rio Vouga e o Rio Antuã são as linhas de água mais importantes que afluem à Ria. O Rio Vouga tem uma bacia hidrográfica de cerca de 2425 km<sup>2</sup>, são seus tributários os Rios Águeda, Cértima e Caima e desagua na Ria através do Rio Novo de Príncipe, Cacia (Silva,

1994); o Rio Antuã ocupa uma área de 146 km<sup>2</sup> e desagua no Largo do Laranjo (GRIA, 1990). O Rio Vouga contribui com um caudal médio anual da ordem dos 25 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> e o Rio Antuã com cerca de 4.5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, para a quantidade de água doce que, em média, aflui à Ria em cada ano (Hall *et al.*, 1985; Duarte, 1992; Silva, 1994). O volume médio de água doce que entra na Ria, em cada ciclo de maré, é de cerca de 1.8 milhões de m<sup>3</sup> (Vicente, 1985).

A influência da água do mar nas águas da Ria é mais significativa que a de água doce, sendo os caudais de troca de água com o mar de 1700 a 6000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, enquanto que para a água doce temos valores entre 3 e 60 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, podendo-se atingir um valor da ordem dos 820 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> em períodos de chuva intensa (GRIA, 1990). Por este motivo, o funcionamento hidráulico global da Ria, só é afectado pelos caudais de água doce em períodos de cheia do Rio Vouga (Vicente, 1985). Em períodos de preia-mar de águas vivas, a quantidade de água acumulada na zona ocupada pela Ria é cerca de 70 milhões de m<sup>3</sup> (GRIA, 1990). Em períodos de marés mortas, com 1 m de amplitude, o volume de água do mar que entra na Ria é de cerca de 25 milhões de m<sup>3</sup>; contudo, em maré viva média, onde a amplitude aumenta para 2.5 m, este volume de água do mar atinge os 60 milhões de m<sup>3</sup>, podendo em marés vivas de maior amplitude ascender a 90 milhões de m<sup>3</sup> (Hall, 1982). Durante o período de enchente, o afluxo de água é aproximadamente radial, com maiores velocidades verificadas na embocadura e, durante o período de vazante, o escoamento de água assemelha-se a um jacto, que vai alargando e se atenua com o aumento da distância à embocadura (Vicente, 1985). A diferente forma que os padrões de corrente adquirem em maré enchente e vazante, contribuem de forma relevante para a renovação de água em cada maré que se verifica na Ria, uma vez que a maior parte da água que sai durante a vazante não entra de novo durante a enchente (Vicente, 1985).

As curvas de maré de diversos locais da Ria estão sujeitas a reduções de amplitude, atrasos e deformações acentuadas à medida que a maré avança para o interior, sendo estas curvas aproximadamente sinusoidais na zona da Barra, mas deformando-se progressivamente para o interior da Ria tornando-se, por vezes, muito assimétricas (Vicente, 1985). A diminuição da intensidade das correntes para montante e nos canais mais interiores, promove a deposição da matéria particulada em suspensão, de granulometria progressivamente mais fina, o que contribui para que os fundos da zona próxima da Barra e das regiões onde as correntes são mais fortes sejam essencialmente areias com elevados coeficientes de permeabilidade, enquanto que nas regiões onde a corrente é fraca, os fundos sejam lodos silto-arenosos, muito impermeáveis e de pequena resistência mecânica (Silva, 1994). Assim, e apesar dos sedimentos

dos fundos dos diversos canais da Ria serem constituídos, geralmente, por uma mistura de material arenoso e lodoso, a percentagem de lodo (sedimentos com granulometria média inferior a 63  $\mu\text{m}$ ) aumenta à medida que se avança para o interior (Vicente, 1985).

A caracterização da natureza e distribuição dos minerais argilosos constituintes dos sedimentos existentes na Ria de Aveiro, permitiu estabelecer algumas associações de minerais na região da Ria (Gomes e Delgado, 1991). Os sedimentos recolhidos no âmbito do trabalho referido apresentaram, de uma maneira geral, granulometrias finas e a argila foi identificada como um importante componente. A fracção argilosa presente nos sedimentos de algumas zonas da Ria, constituída em grande parte por vermiculite, inter-estratificações de ilite-vermiculite e integrados de vermiculite-hidróxidos de alumínio, tem por isso elevada superfície específica, carga eléctrica e reactividade química, sendo estas as zonas com maior capacidade para fixar os metais vestigiais. Esta tendência foi verificada para alguns metais, tais como cobre, chumbo, zinco, cobalto, níquel, manganês e crómio (Gomes e Delgado, 1991). Nas zonas menos afectadas por poluição industrial, apesar da existência de minerais nos sedimentos com aptidão para fixar metais, as concentrações de metais que aí foram determinadas são menores. No entanto, os mais baixos valores de metais foram encontrados na zona mais influenciada pelas marés (Gomes e Delgado, 1991).

A distribuição do campo de correntes e de salinidades da Ria é difícil de estabelecer e de caracterizar (Duarte, 1992). Os valores de salinidade das águas no interior da Ria variam significativamente, dependendo da situação da maré e também da precipitação; em todo o Canal principal a salinidade apresenta um valor médio de cerca de 32; nas extremidades mais afastadas do mar de algumas das suas ramificações a salinidade é cerca de 0.5 (Borrego *et al.*, 1990). A maré influencia, com um atraso que varia entre as quatro e as seis horas, os locais mais afastados da Barra, onde predomina a influência terrestre, apesar do pequeno caudal da maior parte dos cursos de água; nesses locais os estados de maré são inversos aos da maré Oceânica (Hall, 1982). De uma forma geral, os atrasos da baixa-mar são mais acentuados (Vicente, 1985). A salinidade variável das águas da Ria é devida à influência simultânea das águas do mar e das águas dos rios, contribuindo esta variabilidade para a existência de uma diversidade de biótopos de importância ecológica relevante: águas livres, ilhas com vegetação, vasas e lodos, sapais, salinas, campos agrícolas e dunas (Reis, 1993).

#### **1.4.2. ACTIVIDADES DESENVOLVIDAS NA REGIÃO DA RIA E ALTERAÇÕES NA QUALIDADE DO SEU AMBIENTE**

Do importante ecossistema que a Ria de Aveiro constitui para a região envolvente dependem, entre outras actividades, a indústria, a agricultura, a pesca, o urbanismo e o turismo, mas o crescente desenvolvimento destas actividades diferenciadas tem contribuído para o aumento da carga de poluentes que são constantemente descarregados nas águas da Ria. O impacto das actividades Humanas na área da Ria de Aveiro tem sido o principal factor na crescente diminuição da qualidade do seu ambiente.

Algumas actividades tradicionais e antigas realizadas na Ria são a pesca, a apanha de bivalves (berbigão, mexilhão, amêijoa e navalha) e do moliço e a extracção artesanal do sal. Contudo, dos cerca de 2000 ha de salinas existentes há alguns anos, uma grande parte está abandonada e outras foram convertidas para a prática da piscicultura. Também a apanha do moliço praticamente não se faz hoje na Ria, apesar de, no início deste século, ter sido um importante recurso económico.

A Ria tem também sido utilizada desde há séculos para porto de abrigo e porto comercial. Nos últimos anos têm sido realizadas grandes obras de expansão do Porto de Aveiro, no sentido de permitir um maior movimento comercial e piscatório, o que tem contribuído para criar condições económicas favoráveis ao desenvolvimento comercial e industrial de toda a região.

As indústrias existentes na região (cerâmica, metalúrgica, têxtil, transformação alimentar e papel), juntou-se há alguns anos atrás um parque industrial situado no concelho de Estarreja (essencialmente indústrias químicas). Este tornou-se um dos maiores problemas de poluição, com origem industrial, da região da Ria. O Concelho de Estarreja situa-se a norte da cidade de Aveiro e, desde os anos 50, aí se instalaram diversas indústrias químicas. No complexo industrial de Estarreja as indústrias que, pela sua maior dimensão, mais contribuíram para a poluição do Concelho, são a Quimigal (que fabrica principalmente adubos e anilina), a Uniteca (com produção de cloro e soda cáustica), a Isopor (produzindo isocianatos poliméricos) e a Cires (produtora de policloreto de vinilo). Perto de Avanca existe ainda a Nestlé (produtos alimentares). Em Estarreja está também instalado um conjunto diversificado de outras pequenas empresas, nas áreas de alimentação, bebidas, produtos metálicos e

construção civil, que também têm contribuído para os problemas de poluição. Na maioria das indústrias localizadas na zona da Ria não é efectuado qualquer controlo dos caudais consumidos ou rejeitados, não existindo também, em muitos casos, qualquer sistema de tratamento dos efluentes, em virtude dos elevados custos de implementação e de funcionamento que lhe estão associados e por falta de apoio financeiro, uma vez que quase toda a indústria é de pequena ou média dimensão.

A multiplicidade de usos das águas da Ria de Aveiro nem sempre é compatível, o que demonstra a necessidade crescente de preservar, ou mesmo melhorar, a qualidade do ambiente da Ria. No que se relaciona com a qualidade das águas superficiais da Ria de Aveiro, podem ser identificados vários problemas de índole diferente. Estas águas estão sujeitas a poluição orgânica (efluentes de fábricas de pasta de papel, localizadas junto aos Rios Caima e Vouga), poluição com produtos químicos (complexo industrial de Estarreja e fábricas de tratamento de superfície, localizadas junto ao Rio Águeda), poluição microbiológica (descarga de águas residuais urbanas e actividades pecuárias) e a eutrofização (presença de nutrientes nas descargas de águas residuais urbanas e nas águas de escorrência dos campos de cultivo localizados nas margens da Ria) (Reis, 1993). Todos estes tipos de poluição contribuem para diminuir o teor de oxigénio da água e para envenenar peixes e bivalves, provocando alterações no ecossistema, podendo mesmo chegar ao Homem através das cadeias alimentares. Alguns destes compostos são bioacumuláveis (aromáticos clorados e mercúrio, por exemplo) e outros conferem odores e paladares desagradáveis, que tornam o pescado impróprio para consumo.

A região da Ria de Aveiro tem, sem qualquer dúvida, sido submetida aos efeitos de diversos tipos de poluição. Se se pretender eliminar ou mesmo apenas reduzir estes efeitos, haverá que detectar as origens desta poluição e caracterizar a sua natureza e o seu grau. Só então se poderão seleccionar as técnicas e os meios financeiros adequados às melhores opções. Até ao momento, a maior parte dos problemas de poluição da Ria localizam-se em canais relativamente afastados das zonas mais procuradas pela actividade turística; no entanto, não existem muitos conhecimentos sobre os processos responsáveis pelo transporte dos poluentes destes canais para a Ria como um todo, o que torna possível que a poluição possa ser dispersa, dentro de alguns anos, por locais agora considerados "limpos".

Torna-se assim evidente a necessidade de um controlo efectivo da qualidade do ambiente da Ria, que permita a sua sobrevivência e a implementação de medidas preventivas, que evitem a repetição de erros como os que foram cometidos no passado e que se verificou, posteriormente, serem difíceis de controlar. Este objectivo não será fácil de atingir, uma vez que irá ser necessário conciliar interesses muito distintos, como sejam os da indústria, agricultura, pressão demográfica, actividades de recreio, áreas de viveiro e de alimentação. No entanto, há que continuar a acreditar que é possível conciliar protecção com aproveitamento, se forem adequadamente definidos os critérios em que estas duas facetas se baseiam.

### **1.4.3. ESTUDOS REALIZADOS SOBRE A RIA**

Alguns trabalhos de investigação sobre a Ria de Aveiro têm sido realizados nos últimos anos, dando ênfase particular à avaliação da diminuição da qualidade do ambiente estuarino. De salientar, no ano de 1985, a realização das Jornadas sobre a Ria de Aveiro, cujas comunicações se enquadraram nos temas "Poluição da Ria de Aveiro", "Recursos da Ria de Aveiro" e "Ordenamento da Ria de Aveiro". As Jornadas da Ria de Aveiro 85, tiveram a vantagem de colocar em evidência o estado dos conhecimentos, naquele momento, sobre a Ria, tendo sido verificada uma certa descoordenação em algumas acções em que participavam diversas instituições, com o conseqüente prejuízo da desejada utilização racional dos recursos Humanos e financeiros.

Em 1980, foi iniciado um projecto de vigilância em contínuo da qualidade do meio marinho da Ria de Aveiro, com o objectivo principal de estabelecer termos de referência, avaliar a qualidade do meio marinho e controlar a qualidade deste meio em relação às descargas de efluentes urbanos e industriais, principalmente aqueles que provinham do complexo industrial de Estarreja. Este programa foi executado pelo Instituto Hidrográfico.

A localização dos pontos de amostragem, onde foram recolhidas as amostras do Instituto Hidrográfico, encontra-se assinalada na Figura 1.4.2. A escolha dos locais obedeceu a alguns critérios, previamente estabelecidos, de forma a permitir "vigiar" os principais canais da Ria e avaliar comparativamente zonas de influência urbana, agrícola, industrial e portuária; existe também um local de amostragem na foz do Rio Vouga.

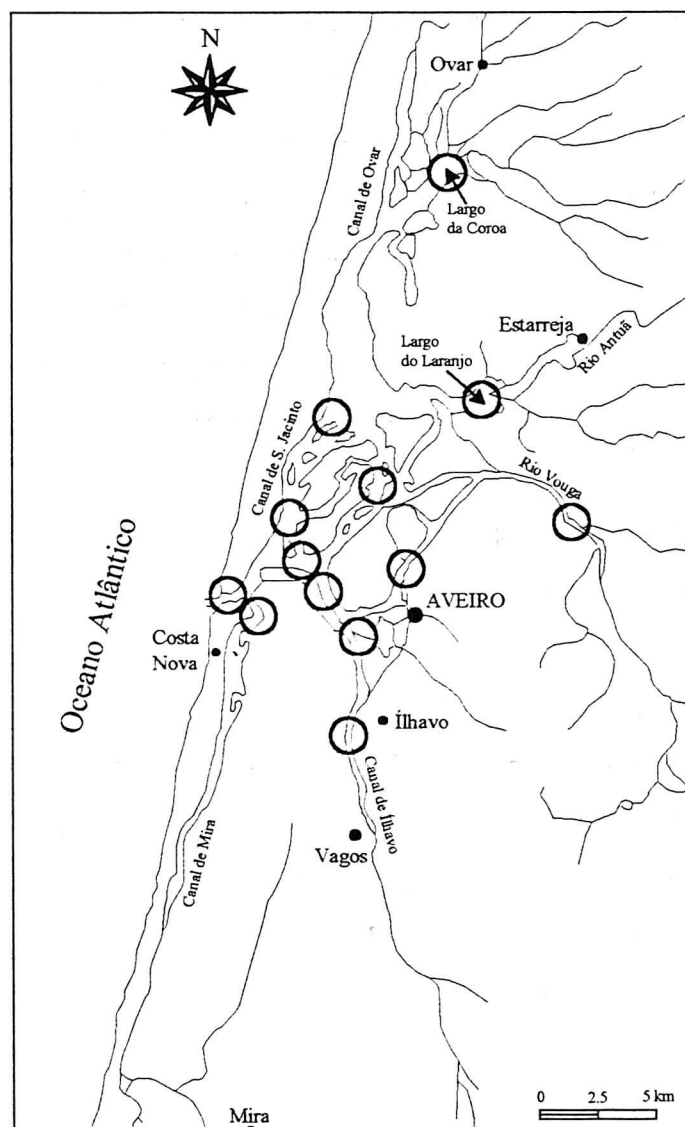


Figura 1.4.2. - Localização dos pontos de amostragem onde é feito o controlo da qualidade da água da Ria de Aveiro pelo Instituto Hidrográfico (Vinhas, 1986).

Na Tabela 1.4.1. são apresentados os valores médios, máximos e mínimos de parâmetros determinados na água pelo Instituto Hidrográfico, ao longo dos anos, para uma estação de amostragem localizada no Largo do Laranjo (zona onde se localizou o trabalho de campo realizado no âmbito desta dissertação), o que permite ter uma visão global da qualidade da água da Ria de Aveiro nessa região.

De uma forma resumida, os relatórios anuais publicados pelo Instituto Hidrográfico, sobre a qualidade das águas da Ria de Aveiro, permitem retirar as seguintes conclusões:

- No relatório de 1984-1985 (Vinhas, 1986) é referido que em relação aos parâmetros observados na água se verificou que, na generalidade, todos se encontravam entre os

Tabela 1.4.1. - Parâmetros físico-químicos determinados entre 1984 e 1990, numa estação de amostragem situada no Largo do Laranjo (Vinhas, 1986; Vinhas, 1987a; Vinhas e Valença, 1990b; Vinhas e Valença, 1991a).

PARÂMETRO		1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Temperatura (°C)	min.	13.6	12.5	10.6	7.1	9.9	10.4	8.4
	máx.	23.0	24.5	21.0	21.6	20.2	24.6	22.8
	méd.	17.2	19.1	16.4	15.9	16.0	17.1	17.9
Salinidade	min.	9.7	12.8	< 2.0	9.4	3.6	15.9	8.9
	máx.	31.7	35.2	35.2	34.5	31.2	36.2	36.1
	méd.	18.9	23.7	23.3	22.1	14.8	28.3	23.3
pH	min.	7.7	7.7	7.0	7.6	7.4	7.8	7.5
	máx.	7.9	8.1	7.9	8.3	8.9	8.2	8.0
	méd.	7.8	7.9	7.6	7.9	7.9	7.9	7.7
Oxigénio diss. (mg l <sup>-1</sup> )	min.	6.9	7.2	5.7	4.7	5.4	5.0	4.1
	máx.	9.1	9.1	9.0	9.4	9.6	8.8	9.7
	méd.	8.3	8.4	7.0	7.0	7.5	7.1	6.6
Oxigénio (% saturação)	min.	90	92	76	62	72	64	58
	máx.	100	111	87	87	100	96	92
	méd.	95	103	81	79	82	85	78
NO <sub>3</sub> (µg l <sup>-1</sup> )	min.	150	400	200	46	45	52	34
	máx.	1100	1000	1450	2320	2040	1020	3020
	méd.	820	695	782	715	789	468	1146
NO <sub>2</sub> (µg l <sup>-1</sup> )	min.	18	26	18	7	14	10	7
	máx.	87	90	76	133	66	56	143
	méd.	51	62	42	41	37	39	55
NH <sub>4</sub> (µg l <sup>-1</sup> )	min.	135	180	160	46	73	98	133
	máx.	550	800	900	1620	1480	620	>> 700
	méd.	341	420	482	443	503	311	--
PO <sub>4</sub> (µg l <sup>-1</sup> )	min.	20	11	20	2	11	10	14
	máx.	53	43	30	214	228	49	536
	méd.	35	26	24	52	64	33	114
SiO <sub>2</sub> (µg l <sup>-1</sup> )	min.	275	320	340	340	360	258	199
	máx.	1180	870	1780	1120	2130	2210	1740
	méd.	721	567	770	588	1357	951	865
Clorofila a (mg m <sup>-3</sup> )	min.	2.5	1.7	3.0	0.9	3.2	1.9	3.3
	máx.	10.0	18.6	7.0	7.8	5.8	13.7	14.4
	méd.	5.7	9.3	4.9	3.8	4.3	6.3	7.0
Clorofila b (mg m <sup>-3</sup> )	min.	0.1	0.4	0.9	0.4	0.9	0.4	0.1
	máx.	1.6	2.0	2.0	1.6	2.1	2.1	3.4
	méd.	1.0	1.2	1.6	1.0	1.5	0.9	1.3
Clorofila c (mg m <sup>-3</sup> )	min.	0.6	1.0	1.3	0.6	1.4	0.6	0.9
	máx.	2.6	3.7	3.3	2.4	2.9	2.7	4.2
	méd.	1.5	2.3	2.2	1.4	1.9	1.7	2.2
Feopigmentos (mg m <sup>-3</sup> )	min.	< 0.1	0.1	1.0	1.0	0.6	0.7	1.1
	máx.	8.0	4.6	3.7	4.9	4.2	5.2	14.9
	méd.	3.4	2.9	2.4	2.7	2.3	3.1	4.5
Cd total (µg l <sup>-1</sup> )	min.	--	--	--	0.7	0.5	--	--
	máx.	--	--	--	5.9	9.5	1.5	7.1
	méd.	--	--	--	2.3	2.7	0.7	2.1
Cd dissolvido (µg l <sup>-1</sup> )	min.	--	--	--	--	--	--	--
	máx.	--	--	--	1.8	3.1	1.3	0.9
	méd.	--	--	--	1.0	1.4	0.8	0.6



PARÂMETRO (continuação)		1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Cu total ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	--	--	--	1	--	1	3
	máx.	--	--	--	24	5	4	6
	méd.	--	--	--	8	3	3	4
Cu dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	--	--	--	1	--	1	2
	máx.	--	--	--	7	4	4	37
	méd.	--	--	--	3	3	3	9
Hg total ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	0.09	< 0.01	0.04	0.03	0.04	0.15	0.11
	máx.	0.46	0.25	0.36	0.73	0.71	2.21	5.00
	méd.	0.25	0.16	0.19	0.28	0.26	0.64	1.20
Hg dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	0.07	< 0.01	0.01	0.01	--	0.03	0.04
	máx.	0.13	0.05	0.05	0.15	0.05	0.24	0.70
	méd.	0.10	0.03	0.03	0.04	0.04	0.09	0.18
Pb total ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	--	--	--	--	--	--	--
	máx.	--	--	--	1.1	14.6	3.6	2.3
	méd.	--	--	--	0.8	5.8	1.4	1.1
Pb dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	--	--	--	--	--	--	--
	máx.	--	--	--	0.7	11.5	1.8	1.5
	méd.	--	--	--	0.6	3.1	0.8	0.8
Zn total ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	--	--	--	16	45	9	1
	máx.	--	--	--	75	144	32	48
	méd.	--	--	--	35	83	23	14
Zn dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	mín.	--	--	--	5	12	1	1
	máx.	--	--	--	75	1000	32	48
	méd.	--	--	--	25	211	13	11
Sólidos susp. ( $\text{mg l}^{-1}$ )	mín.	17	15	4	5	5	5	8
	máx.	69	29	18	13	16	176	18
	méd.	32	20	12	9	10	40	10

limites estabelecidos pelas normas da União Europeia para águas a utilizar na reprodução de moluscos. As concentrações de cádmio, mercúrio, chumbo e pesticidas organoclorados determinadas nas amostras de mexilhão, foram sempre inferiores aos limites estabelecidos no que se refere ao consumo alimentar. Os teores em metais pesados dos sedimentos dos locais à saída do Largo do Laranjo e no Largo da Coroa eram mais elevados que nos outros locais, mas não foram considerados preocupantes. Foi concluído, com base nos resultados até aí obtidos, que a qualidade da água nas zonas estudadas estava pouco afectada pela descarga, em contínuo, dos esgotos urbanos e industriais.

- No relatório de 1986 (Vinhas, 1987a), é mencionado novamente o facto de os valores de todos os parâmetros determinados na água da Ria se encontrarem dentro dos limites estabelecidos pela União Europeia, mas assinala-se que aparecem alguns valores mais elevados de mercúrio total na zona do Largo do Laranjo.
- No relatório de 1987 a 1989 (Vinhas e Valença, 1990b), é referido que durante este período não se verificou que a variação temporal da concentração dos metais pesados

nas águas apresentasse qualquer tendência. Para o caso do mercúrio foram determinados valores pontuais elevados em alguns locais e no Largo do Laranjo verificou-se um aumento nas médias anuais para este elemento.

- No relatório de 1990 (águas, mexilhões e sedimentos) (Vinhas e Valença, 1991a), é referido que os teores de metais pesados analisados nas águas se encontram dentro dos valores normais em quase todos os locais amostrados, mas que as concentrações de mercúrio total determinadas no Largo do Laranjo são muito elevadas. Neste mesmo local foram encontrados valores pontuais de cádmio total, cobre dissolvido e zinco total e dissolvido acima da média. No Largo da Coroa foram também determinados valores elevados de cobre e zinco na água e teores altos para quase todos os metais nos sedimentos. Assim como nos anos anteriores, a variação temporal da concentração dos metais pesados não apresentou uma tendência evidente, o tratamento estatístico permitiu mais uma vez concluir que não havia variação significativa dos vários parâmetros ao longo dos anos e os parâmetros determinados na água, mexilhões e sedimentos encontravam-se, de uma maneira geral, dentro dos limites estabelecidos pelas directivas da União Europeia.
- Em 1987, foi publicado um relatório sobre teores de metais pesados (cádmio, chumbo, crómio, cobre, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco) em enguias e sedimentos superficiais, recolhidos na Ria em Agosto de 1986, no Largo da Coroa, Largo do Laranjo, Cais do Chegado e Canal de Mira (Vinhas, 1987b). Neste relatório é referido que no Largo do Laranjo se encontraram os maiores valores de cádmio, cobre, zinco e mercúrio nas enguias analisadas; os teores mais baixos em metais pesados nas enguias, foram encontrados no Canal de Mira. Na generalidade das amostras estudadas foram determinadas concentrações mais elevadas dos metais no fígado, relativamente às mesmas no músculo. No Largo da Coroa o teor em cádmio, cobre e zinco é significativamente superior ao dos outros locais amostrados. Foi ainda detectada uma relação entre os valores de cádmio, cobre e zinco determinados nas enguias e nos sedimentos do Largo do Laranjo, Cais do Chegado e Canal de Mira. Os valores dos metais pesados determinados nas enguias e sedimentos do Canal de Mira, foram sempre inferiores aos dos outros locais, o que confirma as conclusões que podem ser retiradas da análise dos resultados publicados nos últimos anos, pelo Instituto Hidrográfico, relativamente ao facto de este ser o Canal menos poluído da Ria.

- Em 1988 e 1989, o Instituto Hidrográfico realizou campanhas de amostragem de água em vários ciclos de maré, num local situado junto ao Cais do Chegado. No relatório de 1990 (Vinhas e Valença, 1990a), os resultados apresentados indicam que a salinidade tem uma variação característica de uma zona de mistura de água salgada com água doce, os valores de pH têm uma variação por vezes semelhante à da salinidade, o mesmo acontecendo, com maior concordância, com os valores de oxigénio dissolvido. Os teores de cádmio total e dissolvido nas águas é, de uma maneira geral, sempre da mesma ordem de grandeza ( $< 0.5$  a  $4.6 \mu\text{g l}^{-1}$  e  $< 0.5$  a  $3.2 \mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente). O teor de chumbo dissolvido e de zinco total e dissolvido não variou de forma relevante ao longo dos ciclos de maré ( $< 0.5$  a  $3.3 \mu\text{g l}^{-1}$  e  $1$  a  $80 \mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente), tendo sido determinados os valores mais altos de cobre e de mercúrio total e dissolvido (10, 6, 4.77 e  $2.09 \mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente) em Junho de 1989.
- No relatório de 1991 (Vinhas e Valença, 1991b), são referidas conclusões semelhantes às do ano anterior, relativamente à variação espacial concordante do pH e do oxigénio dissolvido com a salinidade; os valores de pH estiveram sempre dentro da gama de valores normais para águas estuarinas, assim como os de oxigénio dissolvido, à excepção dos valores determinados nas amostras recolhidas na enchente do ciclo de maré de Agosto de 1990. Os valores de concentração total e dissolvido de cádmio ( $< 0.5$  a  $2.9 \mu\text{g l}^{-1}$  e  $< 0.5$  a  $1.8 \mu\text{g l}^{-1}$ ), cobre ( $< 1$  a  $7 \mu\text{g l}^{-1}$ , em ambas as fracções), zinco ( $1$  a  $24 \mu\text{g l}^{-1}$ , em ambas as fracções) e chumbo ( $< 0.5$  a  $3.5 \mu\text{g l}^{-1}$ , em ambas as fracções), estão dentro da gama de valores geralmente encontrada para estes metais, em outras determinações anteriores efectuadas na Ria. Em Fevereiro de 1990 foram determinados os valores mais elevados de mercúrio e a gama de salinidades mais baixa, tendo os teores de mercúrio obtidos em 1988/1989 e os de 1990, sido semelhantes, para valores de salinidade semelhantes.

A partir de 1989, o Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro, em colaboração com o Instituto Hidrográfico, iniciou a caracterização microbiológica das águas da Ria (Alcântara e Almeida, 1990; Alcântara *et al.*, 1991; Alcântara *et al.*, 1992; Alcântara *et al.*, 1993; Alcântara *et al.*, 1994). O relatório de 1993 (Alcântara *et al.*, 1994) menciona que a experiência acumulada ao longo de cinco anos de determinações permitiu afirmar que é possível estabelecer tendências de flutuação temporal, que tem máximos na Primavera para o

número total de bactérias e bactérias saprófitas e mínimos típicos no Verão para os coliformes totais e estreptococos fecais. É ainda referido que há um grande gradiente de densidade bacteriana que cresce em direcção ao interior da Ria e que os parâmetros estudados permitem distinguir uma zona de influência marinha e uma outra de influência terrestre. A zona de influência marinha corresponde, do ponto de vista microbiológico, a uma menor densidade da população bacteriana total e a uma baixa densidade de bactérias saprófitas. Durante o ano de 1993 a qualidade microbiológica da água do Rio Vouga melhorou bastante.

Em trabalho de investigação realizado sobre a ictiofauna da Ria de Aveiro (Rebelo, 1993), é referido o facto de as condições ambientais que caracterizam a Ria, contribuírem para que esta seja colonizada por um elevado número de espécies. O número de espécies que “visitam” a Ria ocasionalmente é grande, encontrando-se sobretudo na zona de maior influência marinha, junto à Barra. A colonização das zonas que estão mais afastadas da Barra é feita em maior quantidade pelos estádios jovens das espécies sedentárias e pelas espécies marinhas dependentes do meio lagunar, apresentando-se os povoamentos fortemente hierarquizados e pouco estruturados. Pelo contrário, a região de maior influência marinha é colonizada em maior quantidade por espécies marinhas ocasionais e pelos exemplares mais velhos das espécies sedentárias. A região da Costa Nova tem a mais elevada concentração de espécies e a maior diversidade, podendo considerar-se um povoamento bem estruturado. A zona do Rio Vouga tem um povoamento muito pobre em espécies e pouco diverso. A variação sazonal da estrutura da ictiofauna da Ria pode ser considerada grande: no Inverno e princípio da Primavera o povoamento é pouco diverso, com quase total dominância de apenas uma espécie sedentária; nos últimos meses de Primavera e início do Verão, o povoamento é mais diversificado e muito estruturado (Rebelo, 1993).

Há alguns anos atrás começou a ser desenvolvido um sistema de modelos matemáticos para a Ria de Aveiro, para apoio da sua gestão integrada. Estes modelos foram desenvolvidos pela Hidroprojecto, que em Dezembro de 1989 apresentou o primeiro relatório (Rodrigues *et al.*, 1989) com um modelo matemático elaborado para a quase totalidade da Ria e de um outro modelo para o Canal de Mira. Em relatório apresentado em 1991 (Teles *et al.*, 1991), é feita a descrição de um conjunto de mais três modelos, um para os Canais a Norte da Torreira (Canal do Carregal e de Ovar), outro para a bacia do Laranjo e um outro para o Canal de Ílhavo, assim como a descrição do modelo principal cujo domínio de cálculo se estende à totalidade da

Ria. Na primeira fase de desenvolvimento dos modelos foi simulada a propagação da maré, a partir de condições de fronteira especificadas nas proximidades da Barra, restringindo-se o modelo à simulação das variáveis hidrodinâmicas. Na segunda fase de desenvolvimento dos modelos, estes incluem também a resolução de um sistema de equações de balanço de massa, aplicado a constituintes conservativos ou não e, portanto, estes são também modelos de qualidade da água.

Em 1994 foi apresentado um trabalho sobre a circulação da água na Ria de Aveiro (Silva, 1994). Os resultados deste estudo permitiram concluir que o transporte dispersivo é importante, que a matéria particulada em suspensão se correlaciona bem com a velocidade da corrente de água e que, de uma maneira geral, a concentração média de partículas em suspensão aumenta quando a salinidade diminui. No âmbito deste trabalho foi também desenvolvido um modelo de segmentos de prisma de maré, que simula a evolução do campo médio de salinidades na Ria.

#### **1.4.4. POLUIÇÃO DA RIA DE AVEIRO COM MERCÚRIO**

As principais fontes de mercúrio para a Ria são a descarga do efluente industrial da fábrica produtora de cloro e soda cáustica (Uniteca), situada desde os anos 50 no parque industrial de Estarreja e os esgotos domésticos, distribuídos um pouco por toda a área da Ria. Os esgotos domésticos lançam na Ria uma quantidade de mercúrio de cerca de 30 kg por ano (Lima, 1986). No entanto, foi sem dúvida a Uniteca - União Industrial Têxtil e Química - a maior fonte de mercúrio para a Ria de Aveiro (Hall *et al.*, 1985).

A indústria de cloro e soda cáustica iniciou a sua produção em 1950 usando o processo de cátodo de mercúrio; nos primeiros dez anos a produção pode ser considerada pequena, com valores inferiores a 2000 toneladas; em 1956 foi atribuída à fábrica a designação de Uniteca. De 1959 a 1971 a capacidade de produção da fábrica foi aumentando gradualmente, tendo atingido um valor cerca de dez vezes maior no final do referido período. De 1971 a 1977 a produção manteve níveis semelhantes; em 1978 iniciou-se um período de alterações tecnológicas e até 1982 ocorreu um aumento na capacidade produção instalada que permitiu triplicar o valor anterior. De 1983 a finais de 1990 continuou a verificar-se um aumento gradual da capacidade de produção, mas a tecnologia instalada apesar de continuar a ser a de cátodo de mercúrio, era constituída por sistemas mais modernos de produção, com células

herméticas, ânodos de titânio e melhores sistemas de recirculação do mercúrio. De 1990 a 1993 foram instaladas células de membrana e no final deste período 30 a 35% da produção passou a ser feita utilizando este processo. Esta é a situação que ainda se verifica actualmente; hoje a capacidade instalada (48500 toneladas) é cerca de 40 vezes superior à existente no início. As datas e valores apresentados foram cedidos pela indústria em Fevereiro de 1996.

A indústria tem produzido cloro gasoso e líquido, hidróxido de sódio em palhetas ou blocos e líquido, hipoclorito de sódio, ácido clorídrico e hidrogénio gasoso, usando como principal matéria prima sal-gema e um processo de produção que continua a ser dominado pelo sistema de electrólise de soluções saturadas de cloreto de sódio, em células electrolíticas com cátodo de mercúrio e ânodo de grafite, nas células mais antigas que ainda permanecem instaladas e de titânio nas células mais recentes (Barrosa, 1985b).

Na indústria ocorrem emissões gasosas diversas, incluindo as de mercúrio resultantes da abertura das células, da ventilação da sala onde estão as células, das operações de manutenção e com origem em fugas diversas. As emissões de mercúrio para a atmosfera, provenientes da Uniteca, foram estimadas em cerca de 12% do consumo anual de mercúrio pela indústria, tendo este consumo sido em 1986 de cerca de 28.3 toneladas (Pio *et al.*, 1987). Do processo de produção da Uniteca resultam também lamas contaminadas com mercúrio (na forma de sulfureto de mercúrio), sendo estas depositadas ao ar livre num local anexo à fábrica e aí permanecendo sem qualquer protecção que evite a sua lexiviação pelas águas das chuvas e a perda de compostos voláteis. A quantidade de lamas acumuladas ascende às dezenas de milhares de toneladas, com um teor médio em mercúrio de 500 a 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Gabinete de Qualidade de Vida da CME, 1993). Desde a data da sua instalação até há algum tempo atrás, a indústria descarregou na Ria um efluente líquido contendo mercúrio. Este efluente industrial, até 1975, seguia em vala aberta (vala de S. Filipe), conjuntamente com os efluentes da Quimigal, até ao Esteiro de Estarreja, tendo nessa data sido construída uma conduta fechada que continua a ter o seu fim no Esteiro de Estarreja.

O efluente da fábrica de cloro e soda cáustica, caracterizado em Março de 1985, tinha concentrações de mercúrio de 12.5 mg l<sup>-1</sup>, o que significava uma descarga de 3 kg de mercúrio por dia e 31.5 g por tonelada de cloro produzido. Os limites de rejeição impostos pelas normas da União Europeia para este tipo de fábricas são, desde 01/07/86, de 50 µg l<sup>-1</sup> para o teor de mercúrio no efluente e de 1 g de mercúrio por tonelada de cloro produzido. A União Europeia, no que concerne ao teor de mercúrio nas águas superficiais (Directiva 82/176/CEE, 1982),

estabelece o limite de  $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$  para as águas de estuários. A comparação dos valores de mercúrio rejeitado com os dos limites referidos permite dizer que em 1985 estava a ser descarregada uma quantidade superior de mercúrio, relativamente àquela que seria permitida. A produção diária de cloro era, nessa época, de 95 toneladas e o efluente líquido tinha um caudal de  $235 \text{ m}^3$  por dia (Pássaro e Costa, 1985; Lima, 1986). No entanto, a fábrica construiu recentemente uma estação de tratamento de efluentes líquidos que inclui uma unidade de desmercurização. De 1990 a 1993 a estação construída apenas tratava o efluente proveniente do processo de electrólise, mas verificou-se que a sua eficiência não era adequada; em Março de 1994 entrou em funcionamento uma nova estação de tratamento, onde são tratados os efluentes líquidos de toda a fábrica, obtendo-se um efluente final que tem concentrações de mercúrio entre  $< 50$  e  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ . Este é, actualmente, o efluente que continua a ser descarregado no Esteiro de Estarreja, com um caudal médio de  $20 \text{ m}^3$  por hora.

O mercúrio lançado na Ria foi sendo distribuído por toda a zona ocupada por esta, em concentrações que dependem da proximidade aos locais de descarga do elemento. É por isso que, o Esteiro de Estarreja foi o Canal identificado como o mais poluído com o metal, uma vez que é neste Canal que é feita a descarga do efluente industrial contendo mercúrio. O Esteiro de Estarreja, Canal aberto artificialmente no século passado, já foi um importante entreposto comercial do distrito e um Canal de comunicação entre diversas populações ribeirinhas. Foi a partir dos anos 50 que começou a degradação das características do Canal, após o aparecimento do complexo industrial em Estarreja, em virtude dos muitos efluentes de resíduos sólidos, líquidos e gasosos provenientes das várias indústrias.

Em trabalhos de investigação realizados com o objectivo de avaliar a contaminação da Ria com mercúrio, foram quantificados os níveis nos sedimentos superficiais, nos peixes (Lucas *et al.*, 1986), em amostras de sedimentos em profundidade (Hall *et al.*, 1987) de diversos locais da laguna e também em sedimentos e matéria suspensa recolhidos na zona costeira (Hall *et al.*, 1988). Os resultados obtidos com estes trabalhos permitem dizer que existe uma zona muito contaminada perto do local de descarga do efluente industrial, mas também que o mercúrio tem sido transportado para a zona costeira; em amostras de matéria particulada suspensa, obtidas a partir da filtração de  $1 \text{ kg}$  de água do mar, recolhidas na área onde ocorre a descarga da Ria de Aveiro no Oceano Atlântico, foram encontradas concentrações de mercúrio de  $43 \text{ ng}$  (Hall *et al.*, 1988).

Apesar da existência de trabalhos publicados sobre a contaminação da Ria com mercúrio, não foi até hoje desenvolvido trabalho mais completo sobre o comportamento, reactividade, transporte e dispersão do metal na Ria ou elaborados estudos de recuperação das áreas mais contaminadas.

#### **1.4.4.1. Níveis de contaminação das águas**

De acordo com dados publicados pelo Instituto Hidrográfico, a concentração de mercúrio dissolvido nas amostras de água recolhidas durante o ano de 1989, é sempre inferior ao limite estabelecido pela Directiva da União Europeia ( $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ ), mesmo na estação do Largo do Laranjo, apresentando 94% das amostras recolhidas nesta estação, desde 1984, um valor máximo de mercúrio dissolvido de  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Em 1990, o conteúdo de mercúrio total nas amostras recolhidas variou entre  $0.01$  e  $0.08 \mu\text{g l}^{-1}$ , mas na estação situada no Largo do Laranjo, o valor de concentração atingiu os  $1.2 \mu\text{g l}^{-1}$  (Vinhas e Valença, 1991a). Tratamento estatístico dos resultados de concentração de mercúrio dissolvido em amostras recolhidas pelo Instituto Hidrográfico, mostrou não existir uma diferença significativa entre os valores médios de 1990 e os dos anos anteriores, o que permitiu que fosse concluído que a variação temporal das concentrações não apresentava uma tendência evidente (Vinhas e Valença, 1991a).

Os resultados obtidos pelo Instituto Hidrográfico nas campanhas de amostragem de água de superfície realizadas durante vários ciclos de marés de 13 horas em 1988, 1989 e 1990 na estação do Largo do Laranjo, permitiram verificar que os níveis de mercúrio total e dissolvido variavam muito ao longo dos ciclos e que se atingiam valores "preocupantes" em situações de baixa-mar, tendo sido determinados valores de  $0.05$  a  $1.17 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio total nos ciclos de 1990 e  $0.09$  a  $4.77 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio total nos ciclos de 1988/1989 (Vinhas e Valença, 1990a; Vinhas e Valença, 1991b). Em alguns destes ciclos foi observada uma correlação negativa entre a concentração de mercúrio e a salinidade, o que significa que os maiores valores de concentração ocorreram para salinidades mais baixas.

#### **1.4.4.2. Níveis de contaminação dos sedimentos**

O grau de contaminação com mercúrio dos sedimentos da Ria é muito variável e depende de factores como distância às fontes do metal e hidrodinamismo da zona. Na Figura 1.4.3. são apresentados os locais de amostragem de sedimentos superficiais e respectivos valores de concentração de mercúrio, correspondentes a amostragens efectuadas em 1984 e 1985 (Lucas *et al.*, 1986). Em zonas da Ria onde são descarregados esgotos domésticos, a



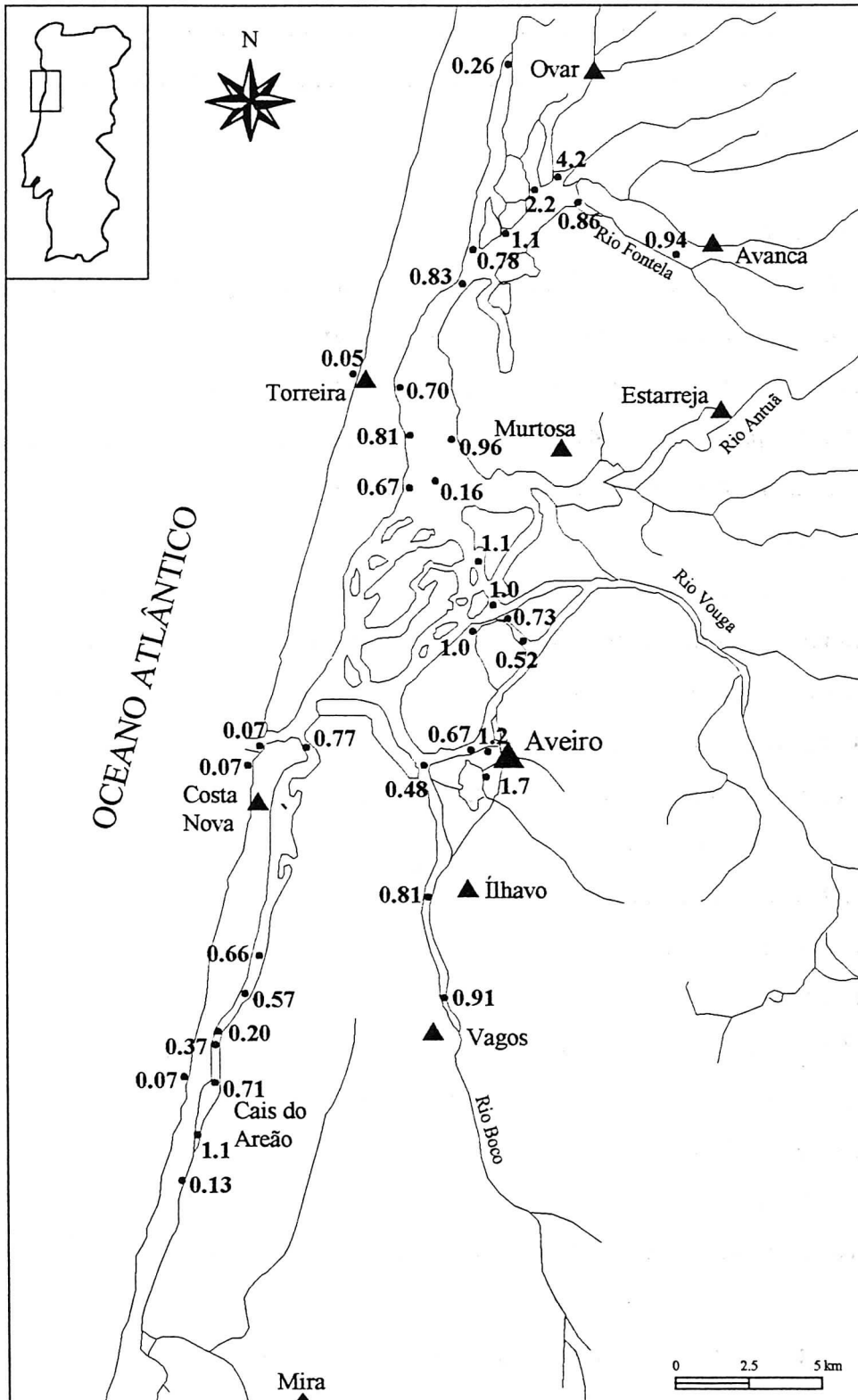


Figura 1.4.3. - Concentrações de mercúrio nos sedimentos superficiais ( $\mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento seco) de amostras recolhidas em 1984 e 1985 na Ria de Aveiro (Lucas et al., 1986).

concentração de mercúrio nos sedimentos excede quase sempre  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ , podendo estabelecer-se um valor médio de concentração nos sedimentos para toda a Ria (excluindo a zona do Largo do Laranjo) de  $0.7 \mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento seco; este valor é superior ao encontrado em sedimentos de zonas não sujeitas a contaminação, em que as concentrações se situam entre  $0.13$  e  $0.26 \mu\text{g g}^{-1}$  (Hall *et al.*, 1987); nas areias das praias Oceânicas a concentração do metal é inferior a  $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo este valor típico de áreas não sujeitas a contaminação (Hall *et al.*, 1985). O valor de concentração de mercúrio determinado nos sedimentos superficiais da linha batimétrica dos 5 m, da área do Oceano Atlântico onde se dá a descarga das águas da Ria de Aveiro, foi de  $19 \text{ ng kg}^{-1}$ ; os sedimentos da linha batimétrica dos 35 m foram descritos como tendo uma distribuição bimodal do mercúrio ao longo da linha de costa, com valores de base de  $17 \text{ ng kg}^{-1}$  e máximos de cerca de  $200 \text{ ng kg}^{-1}$  (Hall *et al.*, 1988).

Uma das áreas de maior contaminação dos sedimentos com mercúrio é o Largo do Laranjo. O gradiente de concentrações de mercúrio nos sedimentos desta zona é grande, variando a concentração do metal entre cerca de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  à saída do Esteiro de Estarreja e  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  no extremo ocidental do Largo (Lucas *et al.*, 1986). Os valores de concentração de mercúrio nos sedimentos superficiais atingiram os  $850 \mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento seco junto ao local de descarga do efluente industrial da fábrica de cloro e soda cáustica situado no Esteiro de Estarreja (Hall *et al.*, 1985), diminuem para valores da ordem dos 10 a  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  no Largo do Laranjo e para cerca de  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  na região do Chegado (Figura 1.4.4.).

A Figura 1.4.4. permite avaliar a forma como variam no espaço as concentrações de mercúrio, na área que tem sido considerada como a mais poluída com o metal de toda a Ria de Aveiro.

#### **1.4.4.3. Níveis de contaminação do biota**

Estudos realizados sobre o teor de mercúrio em peixes, crustáceos e bivalves da Ria de Aveiro permitiram identificar as zonas de maior contaminação do pescado e concluir que tem diminuído progressivamente o número de espécies (Lima, 1986); contudo, não existem dados estatísticos que permitam relacionar os níveis de contaminação com a abundância das populações de pescado. Em estudos efectuados sobre diversas espécies de peixes, verificou-se que a concentração de mercúrio no músculo dorsal era inferior a  $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$  peso fresco (Directiva 82/176/CEE, 1982), com excepção dos peixes recolhidos no Largo do Laranjo (Lima, 1986). Das diversas espécies de peixe analisadas, a taxa de acumulação de mercúrio

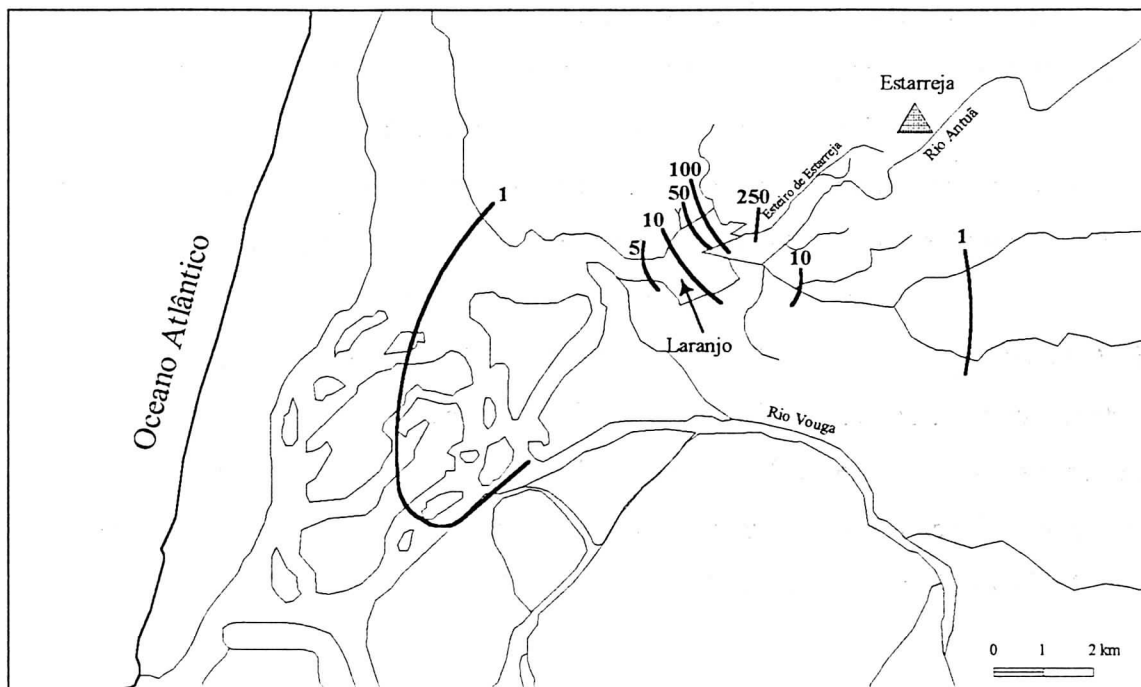


Figura 1.4.4. - Linhas de isoconcentração de mercúrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais da zona do Largo do Laranjo (Lucas *et al.*, 1986).

pode ser ordenada da seguinte forma: robalo < enguia < solha < linguados < tainha (Lima, 1986). Noutro trabalho de avaliação da contaminação de peixes da Ria com mercúrio, apenas no Largo do Laranjo foram encontrados valores superiores a  $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$  peso fresco, sendo os valores máximos determinados nessa zona para o mercúrio total no músculo dorsal de enguias e solhas de  $1.63$  e de  $5.60 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (Lucas *et al.*, 1986). Em solhas recolhidas no Cais do Chegado e nos Esteiros de Salreu e Canelas, o valor médio de concentração de mercúrio foi, respectivamente,  $0.71$  e  $0.46 \mu\text{g g}^{-1}$  peso fresco, o que significa alguma contaminação com o metal dos peixes daquelas áreas. Em solhas e enguias recolhidas no Largo da Coroa, foram determinadas concentrações médias elevadas de mercúrio, respectivamente,  $0.81$  e  $0.58 \mu\text{g g}^{-1}$ . Estes resultados confirmam a diferente capacidade das várias espécies para acumular mercúrio, apresentando as solhas quase sempre maiores teores do metal que as enguias (Lucas *et al.*, 1986). Nestes trabalhos não foi encontrada uma correlação entre a concentração de mercúrio nos sedimentos e a mesma no músculo dos peixes, o que foi explicado como sendo devido à diferente biodisponibilidade das espécies de mercúrio, aos diferentes regimes alimentares e espaços onde vivem os organismos, à eficiência da absorção/excreção do metal pelo biota e à forma como o mercúrio se dispersa na Ria (Lucas *et al.*, 1986).

Em estudos realizados com bivalves (amêijoia macha, amêijoia branca, mexilhão e berbigão) as concentrações de mercúrio determinadas foram sempre inferiores a  $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$  peso fresco, mas as amostras não foram recolhidas em zonas contaminadas da Ria (Lima, 1986). Em determinações feitas em crustáceos (camarão moiro e camarinha) recolhidos em zonas afastadas dos locais mais poluídos, foram encontrados teores médios elevados de mercúrio, respectivamente,  $0.36$  e  $0.95 \mu\text{g g}^{-1}$ . Valores de concentração de mercúrio em diversas outras espécies, recolhidas em vários locais da Ria, podem ser encontrados num trabalho publicado em 1986, sobre contaminação com mercúrio dos organismos aquáticos da Ria de Aveiro (Lima, 1986).

#### 1.4.4.4. Níveis de contaminação do cabelo

O consumo de peixe com níveis mais elevados de mercúrio que os legalmente recomendados, pode contribuir para que as concentrações do metal no organismo Humano possam constituir um risco para a sua saúde. Em trabalho realizado para avaliar os níveis de mercúrio no cabelo de populações de regiões da Ria de Aveiro - Pardilhó, Murtosa, Torreira, S. Jacinto, Costa Nova, Gafanha da Nazaré (Lima e Duarte, 1996), os resultados obtidos indicaram que 79% dos indivíduos apresentava concentrações de mercúrio inferiores a  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo este o valor limite de segurança admitido pela Organização Mundial de Saúde (Lima e Duarte, 1996). A amplitude dos valores de concentração do metal determinados nas populações mencionadas foi de  $0.29$  a  $41.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ; foi em indivíduos da Murtosa e da Torreira que se verificaram os valores superiores de concentração do metal no cabelo; o valor obtido para a população de controlo foi  $1.1 \mu\text{g g}^{-1}$  (Lima e Duarte, 1996). Na Tabela 1.4.2. apresentam-se os valores máximos, mínimos e da mediana de concentração de mercúrio no cabelo de populações de diversas regiões da Ria.

*Tabela 1.4.2. - Concentrações de mercúrio no cabelo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de populações de diversas regiões da Ria de Aveiro (Lima e Duarte, 1996).*

Local	N.º amostras	Mediana	Máximo	Mínimo
Pardilhó	20	2.3	8.7	0.29
Murtosa	16	3.2	11.8	1.3
Torreira	20	3.4	41.1	1.1
S. Jacinto	42	2.4	8.1	0.77
Costa Nova	9	2.1	4.3	0.86
Gafanha Nazaré	9	2.3	4.4	1.7

#### 1.4.4.5. Níveis de contaminação dos solos e plantas

Estudos efectuados sobre a contaminação com mercúrio dos solos de uma área de cerca de 60 km<sup>2</sup>, centrada no complexo industrial de Estarreja, verificaram que a contaminação está confinada à camada superficial dos solos (primeiros 5 cm), acumulando-se o mercúrio predominantemente na fracção fina (< 63 µm) (Ferreira, 1993); o gradiente de concentrações determinado situou-se entre 117 µg kg<sup>-1</sup> e 49 mg kg<sup>-1</sup>, tendo sido identificada uma área onde os valores de concentração eram anormalmente elevados, que se centra no complexo industrial, com 1.5 km de raio e direcção preferencial de alongamento NW-SE, o que corresponde à direcção predominante dos ventos; este facto permitiu concluir que a deposição atmosférica pode ser uma importante fonte de mercúrio para os solos (Ferreira, 1993).

O alagamento das margens da zona do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo, em situações de maré viva, a infiltração de águas contaminadas e a dispersão do mercúrio proveniente dos sedimentos do fundo, que esporadicamente são colocados sobre as margens, faz com que seja grande a probabilidade de contaminação dos terrenos e das plantas localizados nas proximidades. Apesar de não existirem dados sobre a periodicidade das actividades de dragagem do Esteiro de Estarreja, há referência ao facto de, pelo menos em 1983, se terem feito dragagens no Esteiro na zona a montante da confluência com o Esteiro Velho (Hall *et al.*, 1985).

Em trabalho de investigação realizado sobre a contaminação com mercúrio do solo superficial e plantas herbáceas dos campos marginais do Esteiro de Estarreja (Tavares, 1995), foi concluído que os teores de mercúrio total nas amostras analisadas eram superiores aos níveis de base referidos em diversa bibliografia (0.06 µg g<sup>-1</sup> para solos e 0.02 µg g<sup>-1</sup> para plantas). Os valores de concentração determinados neste trabalho variaram entre 0.6 e 182 µg g<sup>-1</sup> para o solo, entre 0.1 e 85 µg g<sup>-1</sup> na parte aérea das plantas e entre 0.1 e 3.2 µg g<sup>-1</sup> na parte subterrânea das plantas. Relativamente às plantas analisadas (quase todas da família *Poaceae*) o referido trabalho concluiu que estas absorviam o metal através da raiz em função da sua concentração no solo, mas que a transferência para a parte aérea da planta parecia ser relativamente independente dos níveis do metal no solo. A atmosfera foi identificada como uma fonte alternativa de metal para a parte aérea da planta, especialmente no Verão.

#### 1.4.4.6. Níveis de contaminação da atmosfera

Em trabalhos publicados sobre a contaminação do ar na zona da Ria de Aveiro, os níveis de concentração de mercúrio determinados no ar da área de Estarreja foram superiores aos que existiam em Aveiro, tendo as variações diurnas e sazonais sido explicadas com base no balanço entre as emissões industriais directas, a taxa de deposição seca ou húmida e a reemissão pelos solos (Pio *et al.*, 1986). Os maiores valores de mercúrio atmosférico foram observados num perímetro de cerca de 2 km em volta da zona do complexo industrial de Estarreja, sendo o transporte pelos ventos responsável pelo facto de a dispersão não se dar uniformemente em todas as direcções, mas preferencialmente na direcção de alongamento NW-SE (Pio e Anacleto, 1988). Em Estarreja foram determinados níveis de mercúrio 3 a 10 vezes superiores aos de Aveiro, principalmente durante a época de Verão e nos períodos diurnos. Na Tabela 1.4.3. apresentam-se alguns valores de concentração de mercúrio atmosférico (Pio *et al.*, 1986).

Tabela 1.4.3. - Concentração de mercúrio total gasoso ( $\text{ng m}^{-3}$ ) na atmosfera das áreas de Aveiro e Estarreja (Pio *et al.*, 1986).

Local	Período de amostragem		Número amostras	Concentração de Hg ( $\text{ng m}^{-3}$ )		
				Média	Desvio padrão	Amplitude
AVEIRO	Verão	dia	30	21.2	17.3	1 - 92
		noite	29	15.7	9.8	1 - 38
	Inverno	dia	30	7.5	3.5	2 - 19
		noite	30	6.9	5.3	1 - 23
ESTARREJA	Verão	dia	7	150.1	128.3	72 - 461
		noite	14	71.6	39.5	18 - 148
	Inverno	dia	37	50.0	37.0	2 - 136
		noite	36	16.8	21.1	1 - 86

## **1.5. IDENTIFICAÇÃO E JUSTIFICAÇÃO DOS OBJECTIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO**

Pelo que foi anteriormente referido relativamente aos usos e poluição da Ria de Aveiro, não ficam dúvidas de que a Ria tem sido, desde há vários anos, local de descarga de esgotos domésticos e de efluentes de variados tipos de indústria; no entanto, como se referiu anteriormente também, pela quantidade de mercúrio rejeitada para a Ria, o efluente da indústria produtora de cloro e soda cáustica, situada no complexo industrial de Estarreja, merece uma atenção particular no que se relaciona com a poluição deste sistema com este metal tóxico.

É hoje reconhecido que, apesar de a descarga do efluente industrial contendo elevados níveis de mercúrio ter sido substancialmente reduzida na Ria de Aveiro, será necessário muito tempo para que a recuperação natural (deposição de sedimentos pouco contaminados sobre as camadas com elevados níveis de mercúrio) das zonas mais afectadas por esta contaminação seja possível. Uma das maiores preocupações actuais relaciona-se com o facto de existirem poucos conhecimentos sobre a eventual possibilidade de todo o sistema lagunar estar em risco, assim como a saúde pública das populações da região com maiores níveis de contaminação. Reconhece-se que é importante conhecer os efeitos imediatos da poluição com mercúrio do ecossistema estuarino que a Ria constitui, assim como os efeitos globais, a longo prazo, em toda a área da Ria. Para que tal seja possível, é necessário conhecer os processos que contribuem para a retenção eficaz do mercúrio nos sedimentos das zonas próximas da sua descarga, assim como os factores que controlam a sua dispersão, ou seja, os processos de transporte através do estuário necessitam de ser melhor compreendidos. Só desta forma os efeitos da poluição podem ser de alguma forma previstos e os problemas que surgirão a longo prazo eventualmente evitados.

Apesar de por diversas vezes terem sido reconhecidos constrangimentos na gestão da Ria associados à presença de mercúrio, não tinha sido, até à data, desenvolvido trabalho de investigação, com o objectivo de identificar os factores responsáveis pelo transporte, distribuição e destino final deste contaminante na Ria de Aveiro. Nos trabalhos de investigação realizados até ao momento sobre a Ria, pouca informação existe sobre a concentração de metais associados à matéria particulada em suspensão. Esta informação é muito importante, porque se reconhece que o maior transporte de metais em zonas estuarinas se faz através do movimento da matéria suspensa particulada.

O trabalho de investigação desenvolvido no âmbito desta dissertação, teve por principais objectivos específicos, o estudo dos aspectos que seguidamente se enumeram:

- Caracterizar o comportamento do mercúrio, relativamente à sua reactividade, nas zonas da Ria previamente identificadas como as mais afectadas pela contaminação com este metal.
- Obter informações sobre a influência dos factores tempo e distância no comportamento do mercúrio na Ria. Para conseguir este tipo de informação, foram avaliados os processos de distribuição e transporte do mercúrio, na fracção dissolvida e particulada, em diferentes condições físico-químicas e hidrodinâmicas; outro aspecto estudado, foi o processo de interacção da fracção dissolvida com a fracção particulada, através da determinação de coeficientes de distribuição do mercúrio, em diferentes épocas do ano e da realização de experiências laboratoriais de adsorção e de dessorção de mercúrio, usando amostras recolhidas na Ria.
- Estimar a transferência de metais, em particular a de mercúrio, do Esteiro onde é feita a descarga do efluente industrial contendo o metal, para o resto da Ria.
- Identificar alguns dos processos de escoamento, sedimentológicos e químicos responsáveis pela transferência do mercúrio.
- Estabelecer modelos simples que expliquem e prevejam o comportamento do mercúrio na área mais contaminada; serão assim estimados alguns dos efeitos da presença do metal na Ria e propostas algumas alternativas para melhorar a qualidade do ambiente da Ria, no que se refere à contaminação com mercúrio.

Saliente-se que os objectivos enunciados são também importantes para alguns organismos locais e nacionais, que reconhecem a necessidade de obter mais conhecimentos sobre a contaminação com mercúrio da Ria, de forma a ser possível fazer uma melhor gestão dos seus recursos. Por outro lado, a realização deste trabalho de investigação sobre a contaminação da Ria de Aveiro com metais, só foi possível devido à colaboração com outras instituições Nacionais e Internacionais, com conhecimentos demonstrados nesta área científica.

Para atingir os objectivos enunciados o trabalho de investigação efectuado foi genericamente o seguinte:



- Caracterização físico-química sazonal, durante ciclos de maré, das águas do Esteiro onde é feita a descarga do efluente industrial contendo mercúrio.
- Amostragem de água e de matéria particulada em suspensão na área de maior contaminação com mercúrio, em diferentes condições de maré e em diversas épocas do ano; determinação das concentrações de metais dissolvidos e associados à fracção particulada em suspensão.
- Campanha de amostragem, durante um ciclo de maré, simultaneamente em dois locais seleccionados da zona mais contaminada, com recolha de águas, medição das características físico-químicas da água *in situ*, da velocidade e direcção da água; determinação das concentrações de metais na fracção dissolvida e particulada em suspensão.
- Amostragem de sedimentos superficiais em diversos locais da Ria; caracterização físico-química dos sedimentos e dos níveis de concentração de metais associados a diferentes fracções.
- Recolha de sedimentos em profundidade em vários locais da zona mais contaminada com mercúrio; caracterização dos sedimentos e determinação dos níveis de metais.
- Experiências laboratoriais de adsorção e de dessorção de mercúrio na matéria particulada, em amostras recolhidas na Ria, usando concentrações variáveis de metal e soluções de diferente força iónica, para avaliar o comportamento do metal em condições específicas.

Neste trabalho, apesar do interesse maior se centrar no mercúrio, outros metais seleccionados para serem estudados foram cobre, zinco e níquel. Os metais escolhidos colocam problemas de poluição semelhantes aos do mercúrio, mas apresentam por vezes comportamentos diferentes nos sistemas aquáticos. A sua determinação na área da Ria escolhida para realizar este trabalho, permite avaliar o grau de contaminação e comparar alguns comportamentos e reactividade destes metais com os do mercúrio.

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

## 2.1. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

### 2.1.1. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Identificados os objectivos deste trabalho de investigação, como estando relacionados com o problema da contaminação com mercúrio da Ria de Aveiro, as zonas escolhidas para desenvolver um maior esforço de amostragem e análise de águas, matéria particulada em suspensão e sedimentos foram as seguintes:

- Esteiro de Estarreja, desde o Cais até à sua entrada no Largo do Laranjo;
- bacia do Largo do Laranjo;
- Canal de ligação do Largo do Laranjo ao resto da Ria, ou seja, o Canal que vai desde o Cais do Chegado ao Cais do Bico.

A localização da área onde foi efectuado este estudo na globalidade da Ria de Aveiro e a dimensão relativa destes locais, pode ser observada na Figura 2.1.1.

Estudos anteriores identificaram estas zonas como sendo as de maior contaminação com mercúrio da Ria (Lucas *et al.*, 1986). O Esteiro de Estarreja é o Canal da Ria onde foi efectuada desde 1950 a descarga do efluente industrial contendo mercúrio, proveniente da fábrica produtora de cloro e soda cáustica; o Largo do Laranjo é uma área relativamente ampla que fica a jusante do Esteiro. O Largo do Laranjo comunica com o resto da Ria através de um Canal que se estende desde o Cais do Chegado até ao Cais do Bico (Figura 2.1.1.). Este Canal é a principal zona de transporte de contaminantes de toda a área do Largo do Laranjo para a Ria.

O conhecimento que existe sobre as zonas onde foi realizado o trabalho de campo deste estudo, permite caracterizá-las resumidamente da seguinte forma:

- O Esteiro de Estarreja é um Canal com cerca de 4500 m de comprimento e uma largura que varia entre 10 e 30 m. Este Canal tem o seu início no Cais de Estarreja e termina à entrada do Largo do Laranjo. No seu percurso, tem confluência com o braço do Esteiro Velho. No Esteiro de Estarreja são lançados, junto ao Cais, uma parte dos esgotos domésticos de Estarreja e a maior parte das águas pluviais. Alguns metros a jusante do Cais são descarregados os efluentes industriais de algumas das unidades instaladas no complexo industrial de Estarreja; o tipo de efluente descarregado pelas indústrias tem variado ao longo dos anos, sendo quase sempre

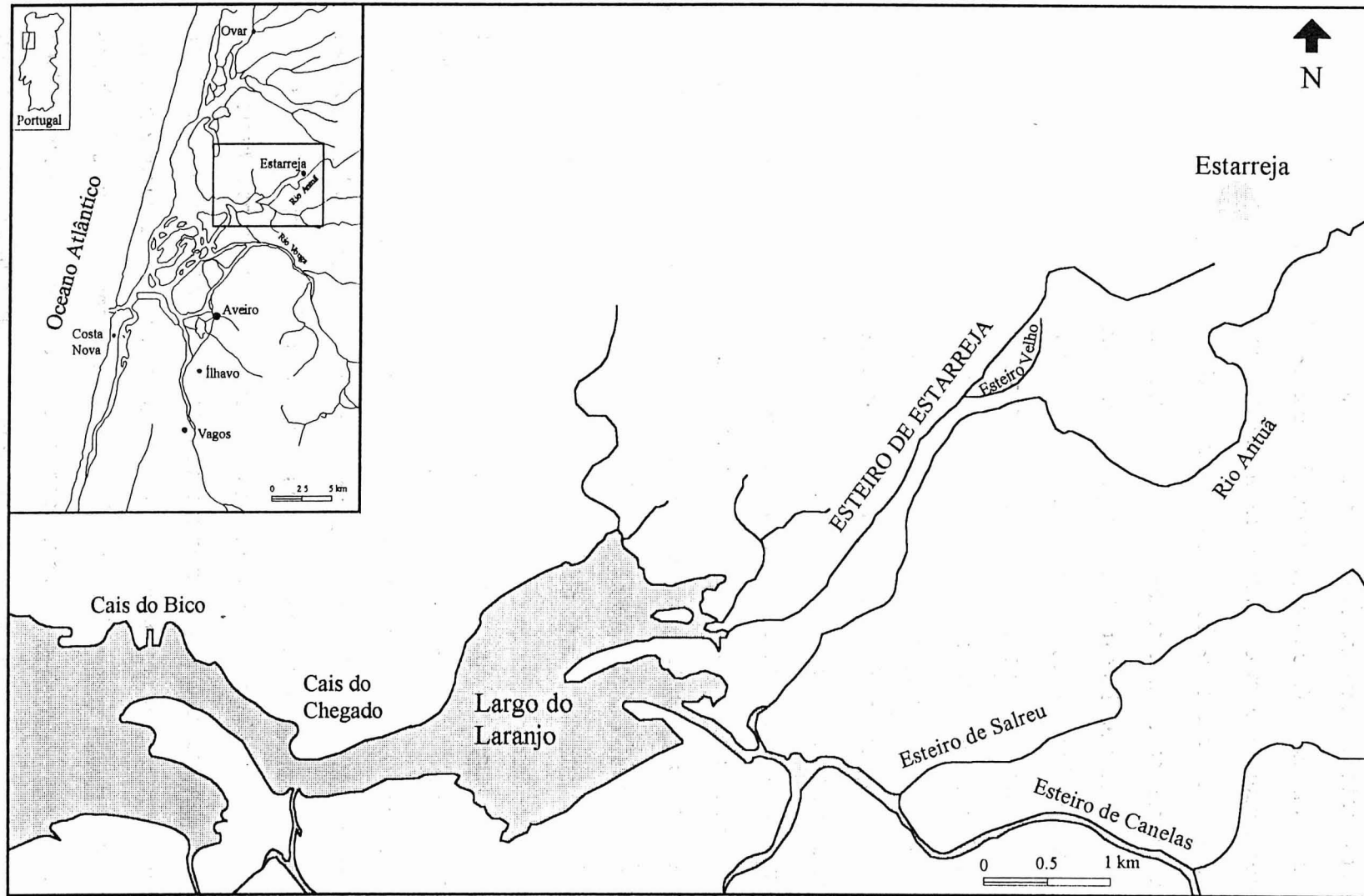


Figura 2.1.1. - Mapa da área onde foi realizado o trabalho de campo deste estudo e sua localização na Ria de Aveiro.

desconhecidos os caudais e a sua composição. Em consequência das diversas descargas industriais e urbanas que foram e continuam a ser feitas neste Esteiro, ocorreu assoreamento do Canal; as populações da área do Esteiro, recordam que este Canal, antes da instalação do parque industrial de Estarreja, tinha uma profundidade de aproximadamente 2 m e o fundo era arenoso; o assoreamento foi progressivo, tendo-se atingido uma situação em que era possível atravessar de uma margem à outra a pé, mesmo durante preia-mar; esta situação fez com que fosse necessário efectuar dragagens no Esteiro de Estarreja. Actualmente, a profundidade do Canal varia entre 1.5 e 2 m, mas este valor apenas se observa na parte central do Esteiro, no denominado canal de navegação. Nas margens a profundidade é pequena, aumentando progressivamente para o centro. As margens são constituídas por lodos escuros, de granulometria geralmente fina, enquanto o centro é arenoso. Em situação de baixa-mar as margens ficam completamente a descoberto e apenas a zona central mantém uma altura de água que raramente ultrapassa 0.5 m. Desde o Inverno de 1992, uma maior quantidade de água do Rio Antuã tem sido desviada para o início do Esteiro de Estarreja e para o Esteiro Velho, aumentando de forma relevante o caudal de água doce e de matéria particulada em suspensão que circula no Esteiro, principalmente em períodos de chuva intensa.

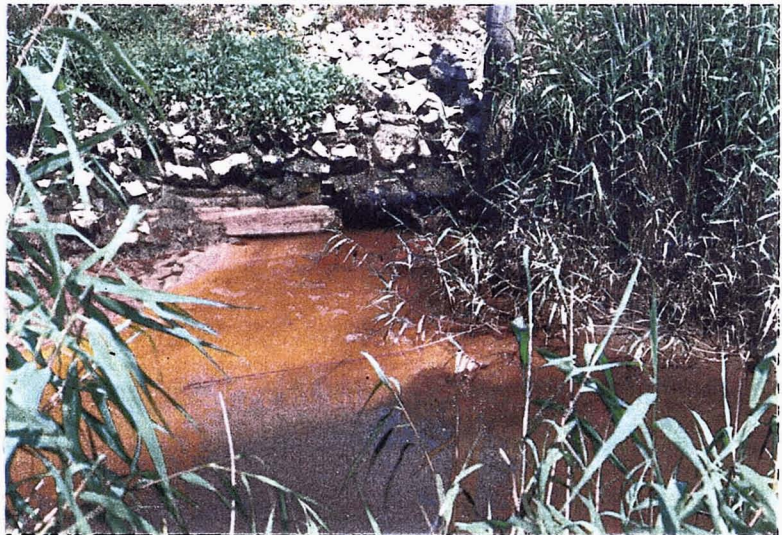
Na Figura 2.1.2. podem ver-se alguns aspectos do Esteiro de Estarreja.

- O Largo do Laranjo é uma área com dimensões aproximadas de 1500 m de comprimento por 1000 m de largura. A altura de água nesta zona é de cerca de 1.0 m a 1.5 m em preia-mar, com excepção do canal de navegação onde a profundidade pode atingir os 3.5 m. Nos locais de maior profundidade, onde a velocidade da água é superior, o fundo é arenoso, enquanto que nas zonas envolventes existe lodo escuro. Características semelhantes foram descritas em outras zonas estuarinas (Miserocchi *et al.*, 1993). Em situação de baixa-mar apenas o canal de navegação fica com água, podendo observar-se uma extensa zona de sedimento descoberta durante períodos longos entre marés; o volume de água retido nesta área durante os períodos de baixa-mar pode considerar-se desprezável comparativamente com o mesmo volume existente nos períodos de preia-mar. O volume médio de água que sai do Laranjo em cada ciclo de maré é de cerca de  $1.5 \times 10^6 \text{ m}^3$ , mas aproximadamente  $0.5 \times 10^6 \text{ m}^3$  desta água fica retida no Canal que vai desde o Cais do Chegado ao Cais do Bico e,



*Início do Esteiro, junto à linha do caminho de ferro, com as condutas de entrada da água doce.*

*Descarga do efluente industrial que contém mercúrio.*



*Confluência do Esteiro de Estarreja com o Esteiro Velho.*

*Figura 2.1.2. - Fotografias de alguns locais do Esteiro de Estarreja.*



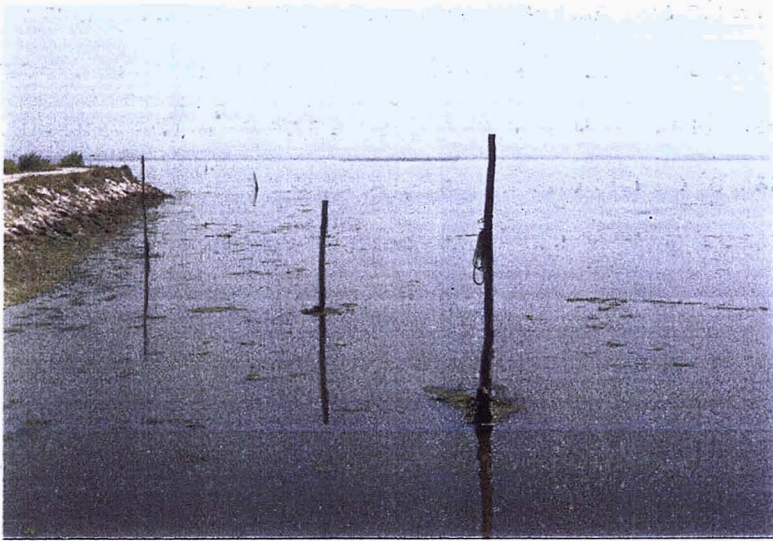
*Fim do Esteiro de Estarreja, junto ao Largo do Laranjo.*

*Figura 2.1.2. (cont.) - Fotografias de alguns locais do Esteiro de Estarreja.*

portanto, retorna quando a maré inverte (Hall *et al.*, 1985). O volume de água que sai do Largo do Laranjo em maré vazante representa cerca de 3% do volume total de água que é trocado com o mar em cada ciclo de maré (Hall *et al.*, 1985). O Largo do Laranjo recebe água doce vinda do Esteiro de Estarreja e de vários outros pequenos cursos de água, de entre os quais se destaca o Rio Antuã e água salgada vinda do Cais do Chegado em maré enchente. O atraso no tempo verificado nas marés nesta área relativamente à situação observada na Barra é de aproximadamente três horas (Junta Autónoma do Porto de Aveiro, 1994). A amplitude das marés na zona do Largo do Laranjo é, em média, da ordem de 1 m, enquanto que na Barra esta amplitude varia entre 0.8 m (marés mortas) e 3.1 m (marés vivas) (Junta Autónoma do Porto de Aveiro, 1994). O canal de navegação que atravessa a área do Largo do Laranjo foi dragado pelo menos duas vezes, desde a instalação do complexo industrial em Estarreja.

Na Figura 2.1.3. pode ver-se o aspecto da zona do Largo do Laranjo.

- O Canal entre o Cais do Chegado e o Cais do Bico tem um comprimento de cerca de 2000 m e uma largura média de 250 m, com profundidades médias no canal de navegação de aproximadamente 2.5 m. O canal de navegação também já foi dragado pelo menos duas vezes, tendo os dragados sido colocados nas margens que o rodeiam, o que contribuiu para que o aspecto deste troço se assemelhe a um V.



*Embarcação usada na recolha das amostras na área estudada.*

*Figura 2.1.3. - Fotografias da zona do Largo do Laranjo.*



Relativamente ao clima da região de Estarreja, pode dizer-se que o mês mais quente é geralmente Julho, com temperaturas da ordem dos 19°C e o mais frio Dezembro, com temperaturas da ordem de 8°C. Dezembro é quase sempre o mês mais chuvoso (cerca de duas centenas de milímetros de precipitação) e Julho o mais seco (apenas cerca de uma dezena de milímetros). Os ventos que predominam na região são de noroeste, norte e sul.

### **2.1.2. ESTRATÉGIA E METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM**

Uma vez definidos os objectivos do trabalho que se pretendia realizar, foi avaliado o tipo e a extensão do trabalho de campo e de laboratório necessário para os atingir. Para definir estes aspectos foi tida em consideração a natureza e a dimensão da área que se pretendia estudar e os recursos humanos e materiais existentes para a execução do trabalho. Nesta fase, a recolha e utilização de toda a informação disponível sobre a Ria de Aveiro, foi um factor preliminar essencial para ajudar a iniciar o trabalho de investigação. A informação recolhida mais relevante, tendo em consideração os objectivos deste trabalho, foi apresentada no sub-capítulo 1.4.

A estratégia de amostragem foi estabelecida com base no conhecimento do comportamento dos estuários em geral, conjuntamente com a informação existente para o sistema que se pretendia estudar. Desta forma, foram tidos em consideração os seguintes aspectos no planeamento do trabalho de campo:

- Uma propriedade intrínseca dos sistemas estuarinos é a variabilidade, ou seja, a distribuição das características e a ocorrência de processos *in situ* apresentam flutuações a curto prazo, a longo prazo e sazonais, embora a maior parte destas flutuações tenha uma natureza cíclica. Os resultados apresentados anteriormente na Tabela 1.4.1., para uma estação de amostragem no Largo do Laranjo, permitem concluir que a área onde se pretendia realizar o trabalho de campo estava sujeita às variações citadas, podendo estas influenciar a reactividade do mercúrio.
- As características hidrodinâmicas dos sistemas estuarinos influenciam o comportamento dos metais e, portanto, conhecimentos sobre dimensões físicas, amplitude das marés e entradas de água doce são necessários no adequado planeamento do trabalho de campo. Alguns destes dados foram apresentados no sub-capítulo 1.4., tendo outros sido obtidos durante a realização deste trabalho.

- A caracterização química dos estuários necessita de conhecimentos sobre as várias entradas de constituintes que nele ocorrem e da sua variabilidade no tempo. Durante a execução deste estudo, foram por diversas vezes medidas algumas destas variáveis.
- O conhecimento de aspectos tais como distribuição, dispersão e fluxos de constituintes químicos em estuários, constituem informação importante na avaliação da eventual possibilidade de ocorrer contaminação das áreas próximas daquelas em que existem problemas de poluição. Neste trabalho foi possível reunir meios humanos e materiais para efectuar a determinação de fluxos de metais numa época do ano e num determinado tipo de maré. Os resultados obtidos, correspondem a condições particulares existentes na Ria à data da recolha das amostras, mas permitiram, contudo, obter estimativas aproximadas do transporte de alguns metais, na fracção dissolvida e particulada, da zona onde foi realizado o trabalho para o resto da Ria.
- As partículas depositadas podem ter uma influência importante no transporte e distribuição de constituintes químicos em sistemas estuarinos, em virtude destas partículas estarem em contacto com a fase aquosa durante períodos de tempo longos; os processos que podem ser responsáveis pela ressuspensão destas partículas devem ser por isso avaliados. Neste trabalho a variabilidade da concentração de matéria particulada em suspensão foi avaliada em diferentes condições de maré, sazonalmente e anualmente e aspectos como variação do volume de água doce descarregado na área do estudo e intensidade do vento foram, sempre que possível, tidos em consideração relativamente à sua influência na ressuspensão de sedimentos superficiais.
- O trabalho de campo, mesmo se adequadamente realizado, não é suficiente por si só, para permitir esclarecer os mecanismos e as velocidades das reacções químicas que se dão *in situ* nos estuários; este tipo de conhecimentos é mais completo, se forem realizadas simultaneamente algumas experiências no laboratório. Neste trabalho foram realizados alguns ensaios no laboratório, para melhor compreender e interpretar os dados de campo.

A metodologia de amostragem e análise, o número e localização dos pontos de amostragem e a frequência da amostragem, foram outros aspectos tidos em consideração no planeamento do trabalho de campo. De uma maneira geral, campanhas de amostragem adequadas em sistemas estuarinos, podem ser realizadas por recolha de amostras apenas na parte central do curso de água, para uma determinada profundidade, escolhendo locais cujas

variações de salinidade entre si sejam da ordem de 1 (Morris, 1985). Por razões económicas, muitas vezes as amostras são recolhidas da margem, de pilares ou de pontes (Morris, 1985). No âmbito deste trabalho as amostras foram recolhidas ou das margens ou de pequenas embarcações, o mais possível no centro do canal e apenas foram recolhidas amostras superficiais de água. Um cuidado especial foi tido com as amostras recolhidas das margens, para garantir que estas não eram sujeitas a influências relevantes da água destas mesmas margens.

Outro aspecto considerado foi que para avaliar a distribuição de um componente químico num estuário e a sua variabilidade durante um período de tempo determinado, é necessário efectuar amostragens consecutivas ao longo de todo o comprimento da secção que se pretende estudar, usando pontos previamente estabelecidos (Morris, 1985). Uma aproximação que permite que os dados sejam comparáveis para os diversos pontos amostrados, quando se dispõe de um único meio de transporte, é efectuar amostragens rápidas e consecutivas ao longo do comprimento da área em estudo, de forma a obter dados em que possam ser feitas interpolações no espaço e, quando necessário, também no tempo (Morris, 1985). Esta metodologia de amostragem foi adoptada neste trabalho.

O trabalho de campo e de laboratório realizado no âmbito deste estudo foi dividido nas seguintes fases:

- Numa primeira fase, efectuaram-se campanhas de amostragem de água e de matéria em suspensão, ao longo do Esteiro de Estarreja, durante ciclos de 13 horas, em diversas épocas do ano, para avaliar a influência de colunas de água com diferentes características físico-químicas na reactividade e distribuição do mercúrio entre a fracção dissolvida e particulada. A amostragem em diferentes condições é importante porque a reactividade química de um elemento não pode ser estabelecida com base numa única campanha de amostragem, efectuada em condições hidrodinâmicas, que eventualmente não se repetiram. Este tipo de aproximação podia permitir conclusões não representativas, como foi verificado em alguns trabalhos (Morris *et al.*, 1982b; Ackroyd *et al.*, 1986). A metodologia de amostragem estabelecida permitiu avaliar as variações temporais, espaciais e sazonais, através da caracterização físico-química, *in situ*, da água, tendo em consideração factores como: influência da água doce introduzida no início do Esteiro de Estarreja após o desvio do Rio Antuã, das marés,

do caudal e composição do efluente industrial contendo mercúrio, das alterações induzidas pelas descargas de diversos efluentes industriais e domésticos no Esteiro.

- O transporte de metais na fracção dissolvida e particulada em suspensão foi o trabalho realizado na fase seguinte; este transporte foi avaliado no final do Esteiro de Estarreja, o que permitiu determinar os fluxos existentes entre o Esteiro e o Largo do Laranjo e no Cais do Chegado, para determinar se os fluxos de metais se dão predominantemente no sentido do transporte para fora do Largo do Laranjo ou no sentido inverso. Realizou-se nestes locais um ciclo de amostragem de águas e de matéria em suspensão de 13 horas, numa situação de maré viva, com determinação *in situ* de algumas características físico-químicas, da velocidade e direcção da água.
- A recolha e caracterização de amostras de sedimento superficiais foi efectuada ao longo de todo o período de execução deste trabalho, tendo sido recolhidas amostras em diferentes épocas do ano no Esteiro de Estarreja, para avaliar variações sazonais. Foram recolhidos sedimentos superficiais em vários pontos de toda a área do Largo do Laranjo, para conhecer a distribuição e dispersão actual das concentrações de alguns metais; foram também recolhidas amostras em alguns locais do canal de ligação do Largo do Laranjo com o resto da Ria. A caracterização físico-química dos sedimentos e a extracção do mercúrio com soluções de diferente natureza, permitiu identificar a influência dos sedimentos na retenção e remobilização do metal nas áreas estudadas. A evolução histórica dos níveis de contaminação dos sedimentos foi avaliada por recolha de amostras em profundidade, em locais geograficamente diferentes.
- Numa fase final do trabalho foram realizadas experiências laboratoriais de adsorção e de dessorção de mercúrio usando amostras reais recolhidas na Ria.

O número de pontos de amostragens, a frequência das campanhas de recolha de amostras e o número de parâmetros determinados, foram estabelecidos tendo também em conta aspectos como capacidade de análise imediata ou possibilidade de preservação da amostra e ritmo de análise compatível com os recursos humanos e materiais existentes e necessários à obtenção de resultados analíticos com a precisão adequada.

### 2.1.3. LOCAIS DE AMOSTRAGEM

A escolha mais adequada dos locais de amostragem depende do conhecimento que se tem do sistema onde se pretende efectuar a recolha e da acessibilidade e facilidade em trabalhar nos locais escolhidos (Morris, 1985). Durante a recolha das amostras foi tido em consideração que, sempre que se amostra uma água, se retira uma pequena porção de um volume muito maior, o que coloca problemas de representatividade (Morris, 1985). Assim, procurou-se sempre conseguir amostras que dessem uma indicação, obviamente com um determinado desvio, das condições existentes no momento da recolha.

Amostras de água destinadas à determinação de metais na fracção dissolvida e particulada em suspensão, foram recolhidas em vários pontos do Esteiro de Estarreja, numa extensão de aproximadamente 4200 m. Os locais amostrados localizaram-se, respectivamente, a cerca de 300, 1150, 1900, 2330 e 4130 m, medidos a partir do Cais do Esteiro e encontram-se assinalados no mapa da Figura 2.1.4.

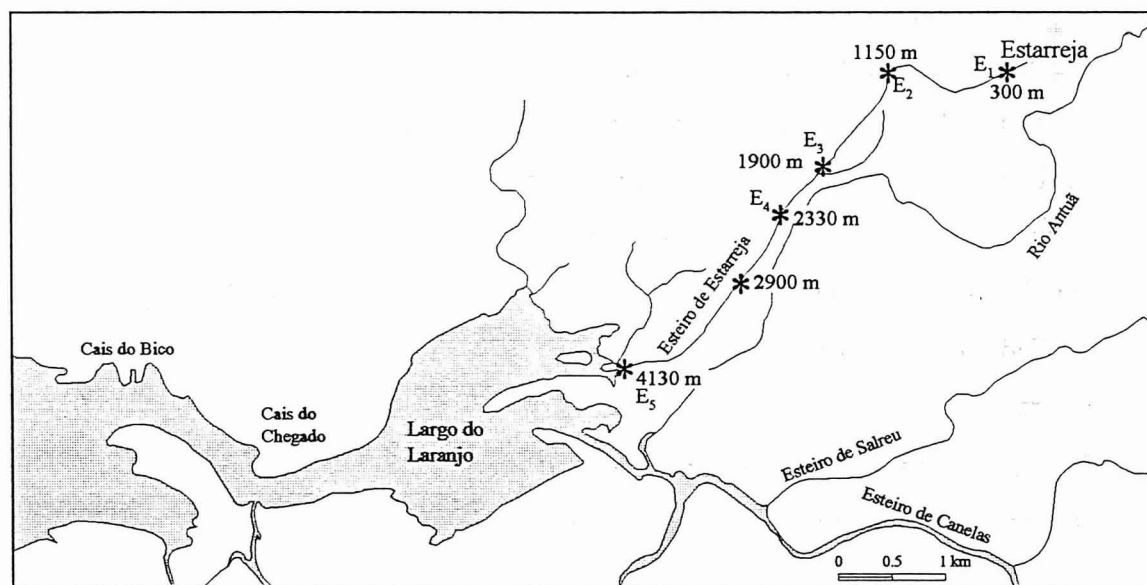


Figura 2.1.4. - Localização dos pontos de amostragem (assinalados com \*) no Esteiro de Estarreja.

A escolha dos pontos de amostragem foi feita com base em resultados preliminares obtidos numa campanha de amostragem efectuada em 10 de Março de 1993 e nos seguintes critérios:

- O local situado a 300 m ( $E_1$ ), fica aproximadamente 20 m a jusante daquele em que é feita a descarga do efluente industrial da fábrica de cloro e soda cáustica; pretendeu-se avaliar a qualidade da água no Esteiro logo após a descarga da principal fonte de mercúrio para a Ria de Aveiro.
- O local a 1150 m ( $E_2$ ) corresponde a um ponto em que há uma curva mais acentuada no percurso do Esteiro e em que poucos metros depois (cerca de 20 m) ocorre uma descarga de água com uma salinidade elevada; este local foi identificado em trabalhos anteriores (Hall *et al.*, 1985) como tendo os maiores teores de mercúrio nos sedimentos.
- O local situado a 1900 m ( $E_3$ ) fica imediatamente antes da confluência do Esteiro com o Esteiro Velho e foi escolhido para avaliar, comparativamente, a posterior influência da água deste Esteiro.
- O local a 2330 m ( $E_4$ ) fica pouco depois da confluência do Esteiro de Estarreja com o Esteiro Velho (cerca de 300 m) e permitirá avaliar a influência da mistura das águas dos dois Esteiros.
- O local a 4130 m ( $E_5$ ) situa-se no fim do Esteiro, na sua entrada no Largo do Laranjo e permitirá avaliar as características da água que é descarregada do Esteiro para a bacia que lhe fica a jusante.

Nas campanhas de amostragem de Janeiro e Abril de 1994, foram recolhidas amostras num outro local, situado entre os dois últimos anteriormente referidos e a cerca de 2900 m do Cais do Esteiro; o motivo da introdução deste ponto de amostragem, foi avaliar o que acontecia entre dois pontos que estavam mais afastados entre si que todos os outros. Os locais de amostragem escolhidos no Esteiro de Estarreja, estão acessíveis na sua totalidade da margem direita do Esteiro, existindo uma estrada estreita em terra, que acompanha praticamente todo o percurso do Canal, desde cerca de 1000 m a partir do Cais até à entrada no Largo do Laranjo. Desta forma, a deslocação entre os diversos locais de amostragem no Esteiro de Estarreja, pode ser feita rapidamente com um veículo todo-o-terreno.

Na amostragem de Abril de 1994, além dos locais referidos, foram recolhidas amostras de água e de matéria particulada em suspensão em dois outros locais, um situado logo após o fim do Esteiro de Estarreja e no início do Largo do Laranjo ( $F_1$ ) e outro situado no Cais do

Chegado (F<sub>2</sub>). Na Figura 2.1.5. é identificada a localização destes dois pontos de amostragem; estes foram os locais escolhidos para estimar o transporte de metais.

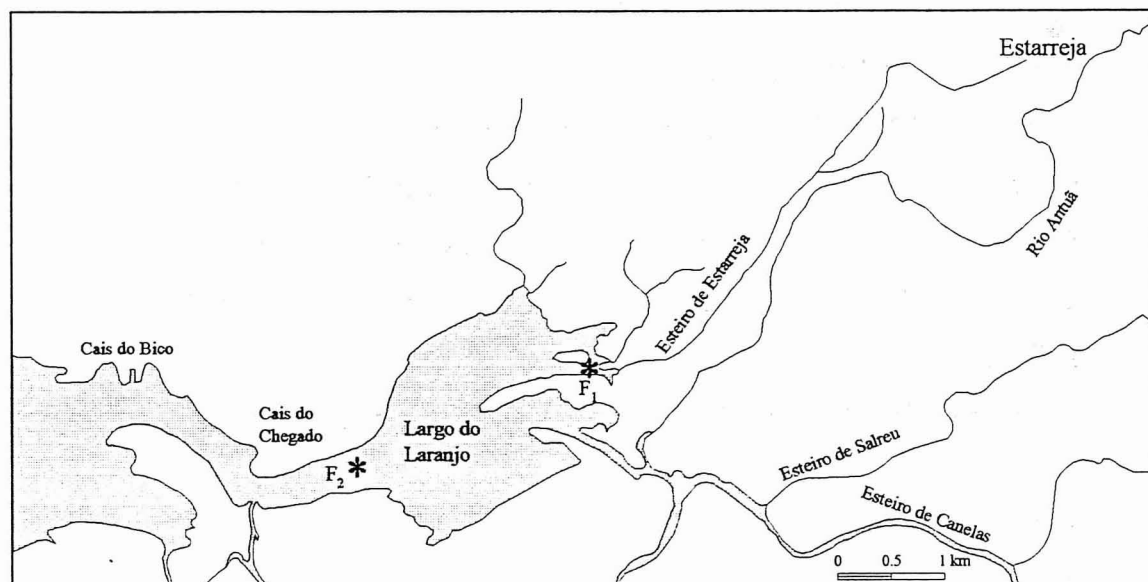


Figura 2.1.5. - Localização dos pontos (assinalados com \*) onde foi estimado o transporte de metais.

Relativamente às amostras de sedimento superficiais, em muitos casos tentou-se recolher o sedimento em locais geograficamente próximos dos escolhidos nos trabalhos anteriormente efectuados na Ria. Assim, os locais escolhidos para recolher as amostras de sedimento superficiais e avaliar o grau de contaminação actual destes com metais, foram os seguintes:

- Descarga do efluente industrial contendo mercúrio.
- Estreito de Estarreja, nos pontos mencionados anteriormente para a amostragem de água (locais E<sub>1</sub> a E<sub>5</sub>).
- Largo do Laranjo, nos pontos assinalados no mapa da Figura 2.1.6. (locais S<sub>1</sub> a S<sub>11</sub>).
- Canal de ligação do Largo do Laranjo a outros pontos da Ria, nos pontos assinalados na Figura 2.1.6. (locais S<sub>12</sub> e S<sub>13</sub>).

As amostras de sedimento em profundidade foram recolhidas no fim do Estreito de Estarreja (C<sub>1</sub>), no início do Largo do Laranjo (C<sub>2</sub>), num local aproximadamente no seu centro (C<sub>3</sub>) e no Cais do Chegado (C<sub>4</sub>), nos locais assinalados na Figura 2.1.7. Amostras de água intersticial foram recolhidas nos mesmos locais dos sedimentos em profundidade, mas apenas nos dois locais situados no Largo do Laranjo (C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>).

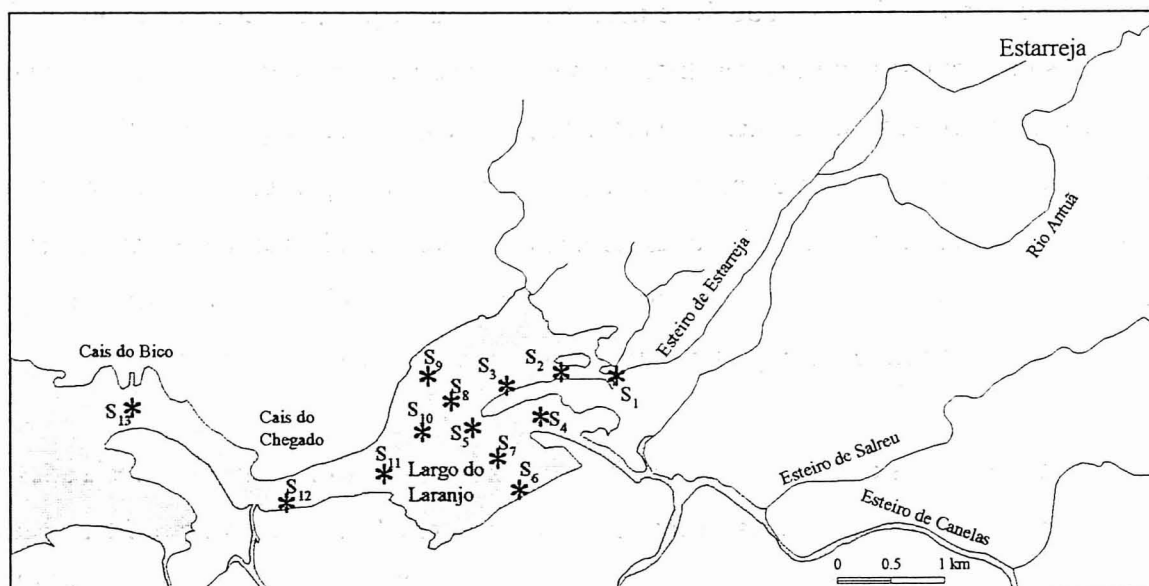


Figura 2.1.6. - Localização dos pontos de amostragem de sedimentos superficiais (assinalados com \*) na zona do Largo do Laranjo e Canal de ligação ao resto da Ria.

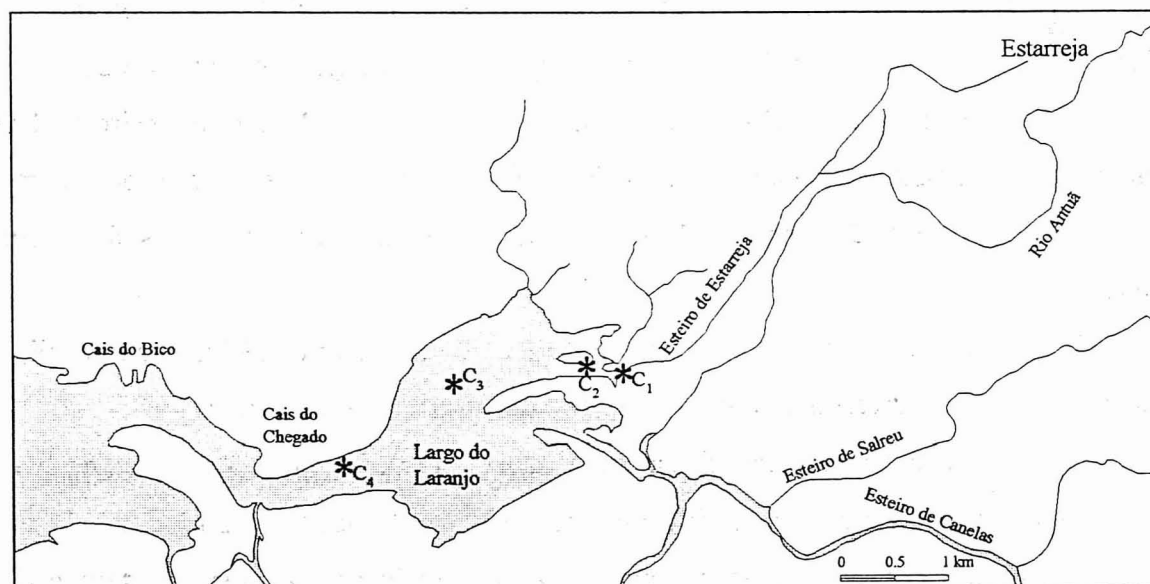


Figura 2.1.7. - Localização dos pontos de amostragem (assinalados com \*) de sedimentos em profundidade.

#### 2.1.4. PERÍODOS DE AMOSTRAGEM

Uma vez que a área onde se efectuou este estudo está sujeita a variabilidade induzida pelas marés e que esta influencia a distribuição dos constituintes de origem industrial ou fluvial que são descarregados e o seu transporte, a escolha da frequência de amostragem foi feita tendo em consideração a situação de maré e, simultaneamente, também as condições



meteorológicas, o que fez com que fosse necessário amostrar por períodos de tempo iguais a pelo menos um ciclo de maré e se repetisse a amostragem em diversas épocas do ano. Para que os resultados pudessem ser posteriormente interpretados, a amostragem foi efectuada em condições de maré previamente estabelecidas, ou seja, no caso particular deste estudo, em preia-mar e em baixa-mar. Em algumas campanhas foram ainda recolhidas amostras em condições de maré intermédias, mas os resultados obtidos só serão apresentados para exemplificar pontualmente o comportamento do mercúrio em situações específicas.

As amostragens de água, matéria particulada em suspensão e sedimentos realizadas no Esteiro de Estarreja, durante ciclos de maré, foram feitas em 10 e 31 de Março, 21 de Maio, 19 de Julho, 8 de Outubro e 5 de Novembro de 1993 e em 27 e 28 de Janeiro e 8 de Abril de 1994.

Em de 8 de Abril de 1994 recolheram-se amostras de água e matéria particulada em suspensão também no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado, de hora a hora, durante um ciclo de maré de 13 horas. No dia 9 de Abril de 1994 foram recolhidos os sedimentos superficiais na zona do Largo do Laranjo, Cais do Chegado e Cais do Bico.

Em 10 e 31 de Março, 21 de Maio e 5 de Novembro de 1993 e 27 de Janeiro de 1994, foram recolhidas amostras do efluente industrial da fábrica produtora de cloro e soda cáustica. Em 15 de Março e 5 de Abril de 1995 recolheram-se novamente amostras do efluente industrial.

Em 8 de Outubro e 5 de Novembro de 1993 e 27 de Janeiro de 1994, foram recolhidas amostras de água das diversas descargas que ocorrem no Esteiro de Estarreja.

Amostras de água intersticial foram recolhidas em 15 de Março e 14 de Maio de 1995.

Os sedimentos em profundidade foram recolhidos em 14 de Maio de 1995.

Em 15 de Março de 1995 foi medida a condutividade da água e determinada a concentração de matéria particulada em suspensão à superfície, junto ao fundo e a diversas profundidades intermédias, em situação de maré enchente, no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado. O interesse desta determinação reside na avaliação da estratificação da coluna de água em dois locais importantes para o transporte de metais na área do estudo.

## 2.1.5. CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS E DE MARÉ NOS PERÍODOS DE AMOSTRAGEM

Na Tabela 2.1.1. são apresentadas as condições atmosféricas, relativamente a quantidade de chuva e intensidade do vento, nos três dias que precederam as diversas campanhas de amostragem e no próprio dia das amostragens.

Tabela 2.1.1. - *Quantidade de chuva e intensidade do vento registados nos períodos em que foram feitas as campanhas de amostragem no Esteiro de Estarreja.*

Data da amostragem	Três dias anteriores à amostragem	Dia da amostragem	
	Quantidade de chuva	Intensidade do vento	Quantidade de chuva
10/03/93	N	+	N
31/03/93	+	+	++
21/05/93	+	++	+
19/07/93	N	+++	N
08/10/93	++	+	++
05/11/93	+	+	++
27-28/01/94	++	+	++
08/04/94	+	++	N

+++ vento muito forte ou chuva muito intensa

++ vento ou chuva moderados

+ vento ou chuva esporádicos

N ausência de vento ou de chuva

A análise da Tabela 2.1.1. permite dizer que a intensidade do vento no dia de recolha das amostras foi maior nas campanhas de Primavera e Verão (Maio e Julho de 1993 e Abril de 1994). Relativamente à quantidade de chuva, os maiores valores de precipitação no dia de recolha das amostras, ocorreram nas campanhas de 31 de Março, 8 de Outubro e 5 de Novembro de 1993 e em 27 e 28 de Janeiro de 1994, tendo também chovido na campanha de Maio de 1993; a precipitação ocorrida nestas datas, pode ter contribuído para alterar alguns dos resultados obtidos, nomeadamente os de pH, condutividade, matéria particulada em suspensão e concentração de mercúrio, particularmente em condições de baixa-mar.

Na Tabela 2.1.2. encontram-se registadas as datas das campanhas de amostragem e as datas mais próximas destas, em que ocorreu maré viva ou maré morta.

*Tabela 2.1.2. - Tipo de maré em que foram efectuadas as campanhas de amostragem no Esteiro de Estarreja.*

<b>Data da amostragem</b>	<b>Data e tipo de maré mais próxima</b>
10/03/93	09/03/93 - viva
31/03/93	31/03/93 - morta
21/05/93	22/05/93 - viva
19/07/93	21/07/93 - viva
08/10/93	09/10/93 - morta
05/11/93	06/11/93 - morta
27-28/01/94	29/01/94 - viva
08/04/94	10/04/94 - viva

A Tabela 2.1.2. permite saber o tipo de maré em que foram efectuadas as diversas campanhas de amostragem. De uma forma resumida, pode dizer-se que as campanhas de 10 de Março, Maio e Julho de 1993 e Janeiro e Abril de 1994, foram feitas em situação de maré viva e que as campanhas de 31 de Março, Outubro e Novembro de 1993, foram feitas em situação de maré morta.

A escolha das datas de amostragem não foi feita tendo em consideração o tipo de maré, mas a disponibilidade simultânea de equipamento, transporte adequado e número mínimo de pessoas para que fosse possível realizar o trabalho de campo com a qualidade necessária. Refira-se que, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, não existia muita experiência neste tipo de trabalho, o que contribuiu para que no início tivessem existido algumas dificuldades e fosse necessário recorrer à utilização de equipamento e material de outros Departamentos.

## **2.2. TRABALHO DE CAMPO E DE LABORATÓRIO**

### **2.2.1. LAVAGEM DO MATERIAL**

Uma parte do mercúrio presente numa amostra de água pode adsorver às paredes dos recipientes que a contêm, originando erros relativos grandes principalmente em amostras com baixas concentrações. A lavagem destes recipientes com um ácido forte é um dos métodos mais utilizados para diminuir estas perdas por adsorção. A adsorção do mercúrio às paredes dos frascos que contêm as amostras, durante o seu armazenamento, tem sido atribuída ao facto destas paredes actuarem como superfícies de troca iónica.

Todo o material utilizado na amostragem, transporte, armazenamento, tratamento e análise das amostras recolhidas no âmbito deste trabalho foi previamente lavado em água corrente e depois imerso em detergente Decon a 3%, durante pelo menos 2 horas e em seguida em  $\text{HNO}_3$  a 25% (qualidade analítica), durante cerca de 12 horas, sendo posteriormente passado várias vezes por água destilada abundante. Este procedimento de lavagem do material é muito semelhante ao proposto em outros trabalhos de investigação (Laxen and Harrison, 1981). A secagem do material foi feita em estufa ou ao ar, com o cuidado de evitar contaminações, nomeadamente por deposição de poeiras, tendo posteriormente sido guardado em sacos de polietileno fechados.

### **2.2.2. QUALIDADE DOS REAGENTES**

Todos os reagentes utilizados neste trabalho tinham qualidade analítica, ou seja, eram reagentes para análise, uma vez que o uso de reagentes de qualidade inferior poderia introduzir contaminação, principalmente nas amostras com pequenos teores de mercúrio. Por vezes, nas amostras em que se esperavam concentrações de mercúrio mais baixas foram utilizados reagentes “livres de mercúrio”.

A água utilizada foi água destilada e desmineralizada, o que se verificou ser suficiente para não afectar a qualidade analítica. No entanto, no tratamento e análise de algumas amostras destinadas à determinação de metais dissolvidos foi utilizada água Milli-Q.

### 2.2.3. EQUIPAMENTO UTILIZADO

Na Tabela 2.2.1. é apresentada a lista do equipamento que foi utilizado na realização deste trabalho, assim como a respectiva marca e modelo.

*Tabela 2.2.1. - Equipamento utilizado na execução do trabalho de campo e de laboratório e respectiva marca e modelo.*

<b>EQUIPAMENTO</b>	<b>MARCA</b>	<b>MODELO</b>
Agitador mecânico de peneiros	Burrell	75
Analizador do tamanho de partículas	Micromeritics	SediGraph 5100
Termogravimetria	Netzsch Gerätebau	STA 409
Balança Analítica	Mettler	AE 200
Balança Monoprato	Shimadzu	Libror EB-500
Banho de areia	Selecta	---
Centrífuga	Sigma	4-10
Currentómetro	Aanderaa	RCM7
Currentómetro	NBA Controls	DNC-3
Destilador de água	GFL	2008
Espectrofotómetro de absorção atómica com atomização electrotérmica	Perkin-Elmer	4100 ZL
Espectrofotómetro de absorção atómica com sistema de análise de Hg com vapor frio	Perkin-Elmer	3030-B
Espectrofotómetro de absorção atómica com chama	Perkin-Elmer	2280
Espectrofotómetro de emissão atómica com plasma por indução	Jobin-Ivon	JY 70 Plus
Estufa	Heraeus	---
Medidor de pH	Crison	506
Mufla	Selecta	HORN
Medidor de oxigénio dissolvido	WTW	OXI 96
Polarógrafo	PAR	264 A
Salinómetro	WTW	LF 196
Sistema de análise de mercúrio	Perkin-Elmer	MHS-20
Sistema de produção de água ultra-pura	Milli-Q Plus	185

### 2.2.4. AMOSTRAGEM

#### 2.2.4.1. Águas e matéria particulada em suspensão

Em sistemas estuarinos em que se pode considerar que existe homogeneidade vertical na salinidade, a sua caracterização relativamente ao comportamento de muitos constituintes químicos pode ser adequadamente feita por amostragem a uma única altura de água (Morris, 1985). Uma vez que a recolha de amostras de água superficiais é mais simples, rápida e económica, neste trabalho as amostras de água recolhidas correspondem sempre a amostras superficiais.

A recolha de água e de matéria particulada em suspensão foi feita por introdução manual, na água, de frascos de polietileno de 1 litro, até uma altura de cerca de 30 cm, usando luvas de borracha. Os frascos de recolha foram previamente lavados. As amostras de água foram colocadas, individualmente, em sacos de plástico e mantidas em malas térmicas refrigeradas até serem transportadas para o laboratório.

Em Abril de 1994, as amostras de água recolhidas nos locais assinalados na Figura 2.1.5., foram também obtidas por imersão de frascos de polietileno, a partir de pequenos barcos ancorados nos pontos de amostragem escolhidos. Nesta campanha foram recolhidas amostras de água de hora a hora, durante 13 horas seguidas e simultaneamente nos dois locais. Nestes mesmos locais de amostragem, assinalados na Figura 2.1.5., em Março de 1995 foi avaliada a estratificação da concentração de matéria particulada em suspensão, através da recolha de amostras a diferentes profundidades, numa situação de maré enchente; estas amostras foram recolhidas a partir de um barco, usando garrafas de vidro com lastro. O fio foi previamente marcado de 20 em 20 cm, de forma a ser possível recolher amostras a profundidades previamente definidas; recolheram-se amostras desde a superfície e até a garrafa bater no fundo.

As amostras de água do efluente industrial contendo mercúrio, foram sempre recolhidas em baixa-mar, de forma a ser possível obter apenas amostra do efluente, sem qualquer mistura com a água do Esteiro. A recolha foi feita usando um balde de plástico, colocado à saída do tubo que transporta o efluente desde a unidade industrial até ao Esteiro (descarga feita a cerca de 300 m do Cais do Esteiro). As amostras foram transferidas para frascos de polietileno e armazenadas numa mala térmica refrigerada, usada para conter apenas este tipo de amostra contaminada com mercúrio.

As amostras de água das várias descargas que ocorrem no Esteiro de Estarreja, foram sempre recolhidas em baixa-mar, quase sempre no pequeno canal que leva a água até ao Esteiro, de forma a garantir que não havia mistura com água que circulava no Esteiro. A recolha foi feita com um balde de plástico e as amostras foram colocadas em frascos de polietileno, armazenadas e mantidas como as restantes amostras de água.

Todas as amostras de água foram identificadas, após recolha, com o local, data, hora e condições de recolha.

A água intersticial dos sedimentos foi obtida por recolha de sedimentos superficiais (cerca de 5 cm de espessura) com uma espátula plástica; os sedimentos foram imediatamente

colocados em frascos de centrífuga, de polietileno, com 50 cm<sup>3</sup> de capacidade; os frascos foram cheios, tanto quanto possível, para evitar o contacto da amostra com o oxigénio, bem rolhados e selados com fita adesiva.

#### **2.2.4.2. Determinação *in situ* das características físico-químicas da água**

Estudos realizados sobre a presença de metais em outros sistemas estuarinos reconheceram a necessidade de caracterizar, *in situ*, a variação espacial e temporal das propriedades físico-químicas das águas sobrejacentes a sedimentos estuarinos contaminados com metais, em virtude da sua influência na distribuição e na reactividade química; os parâmetros que têm sido mais frequentemente determinados são a temperatura da água, a salinidade (ou condutividade), o oxigénio dissolvido e o pH (Förstner and Wittmann, 1981; Morris *et al.*, 1982b; Morris, 1985).

Em todas as campanhas de amostragem de águas efectuadas no Esteiro de Estarreja, destinadas à análise posterior da concentração de mercúrio na fracção dissolvida e particulada, foram sempre medidas *in situ*, usando sondas adequadas, as seguintes características da água: temperatura, salinidade, pH, % de saturação em oxigénio e altura da água medida em estacas marcadas de 10 em 10 cm, colocadas no princípio e no fim do Esteiro de Estarreja. O salinómetro foi, em todas as campanhas, calibrado previamente no laboratório usando água do mar sintética, de salinidade conhecida; o equipamento usado indica directamente a salinidade com uma precisão de  $\pm 0.5\%$ , com base na medição da condutividade e da temperatura. A temperatura da água, medida com a sonda do salinómetro, tem uma exactidão que, de acordo com o fabricante, é de  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . O medidor de pH foi calibrado no campo, várias vezes durante o decorrer das campanhas, usando padrões de pH comerciais; o aparelho usado mede o pH com uma precisão de  $\pm 0.01$  unidades. O oxímetro utilizado para medir a percentagem de saturação em oxigénio da água, mede valores com uma precisão de  $\pm 1\%$ .

A caracterização físico-química do efluente industrial e das entradas de água que ocorrem no Esteiro, foi feita também *in situ* usando as sondas referidas para as águas do Esteiro.

As mesmas características físico-químicas, que se referiram para as outras amostras de água, foram medidas *in situ* durante a recolha de amostras na campanha de Abril de 1994; os equipamentos associados aos currentómetros utilizados nos locais F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub> da Figura 2.1.5.,

medem a temperatura com uma precisão de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , a salinidade com  $\pm 0.05$  unidades, a velocidade da água com  $\pm 5 \text{ cm s}^{-1}$  e a direcção da corrente com  $\pm 3^\circ$ .

Em Março de 1995 foi avaliada a estratificação da salinidade, nos locais da Figura 2.1.5., através da medição da salinidade a diferentes profundidades da coluna de água, em situação de maré enchente.

### 2.2.4.3. Sedimentos

As amostragens de sedimentos superficiais foram efectuadas usando o amostrador representado na Figura 2.2.1. e uma draga “Van Veen” com uma área de aproximadamente  $0.05 \text{ m}^2$ .

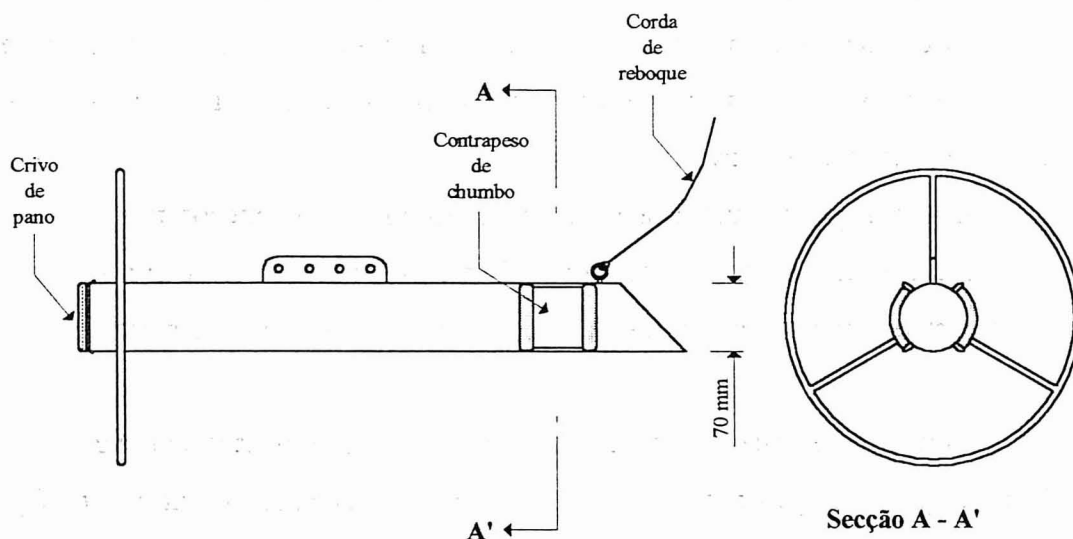


Figura 2.2.1. - Amostrador de sedimentos usado no Esteiro de Estarreja.

No Esteiro de Estarreja, os sedimentos foram recolhidos com o amostrador; nos outros locais foi usada a draga, sendo esta manipulada a partir de um barco pequeno.

Em ambos os métodos de amostragem foram recolhidos os sedimentos da camada superficial, correspondente aos primeiros 2 a 5 cm em profundidade. Esta camada de sedimento é aquela em que os processos que ocorrem podem ser, pelo menos em parte, aeróbios, em que é maior a interacção com a coluna de água sobrejacente e é a mais susceptível a possíveis modificações, provocadas pela natureza sempre variável dos ambientes estuarinos. As características destes sedimentos devem, por estes motivos, reflectir as alterações que ocorrem a curto prazo, quer devidas à influência das marés, quer devidas a entradas de águas doces.



Os sedimentos foram recolhidos em baixa-mar, o que facilitou a sua amostragem. Todas as amostras de sedimento recolhidas tinham uma fracção de sedimentos finos; as amostras constituídas na sua quase totalidade apenas por areias foram rejeitadas. A maior parte dos sedimentos dos locais amostrados tinha natureza lodosa e cor preta, principalmente os dos locais que ficam a descoberto em baixa-mar; nos canais de navegação, onde a velocidade da água é maior, os sedimentos são em parte constituídos por areias finas e escuras.

Nos locais em que foi usado o amostrador da Figura 2.2.1., em cada local, este foi lançado cinco a seis vezes, misturando-se os sedimentos numa única amostra, que se homogeneizava por pressão manual no exterior do saco que os continha. O amostrador era lançado de forma a cair na margem oposta à do lançamento e puxado lentamente ao longo da largura do Esteiro, de forma a serem recolhidos os sedimentos superficiais representativos de toda a extensão do local a amostrar; o facto deste amostrador ter percursos relativamente compridos sobre os sedimentos até se encontrar cheio, contribui para que as amostras recolhidas sejam mais representativas.

Nos locais em que foi usada a draga, recolheram-se pelo menos três amostras no mesmo local; o conteúdo da draga foi descarregado num tabuleiro de plástico e a amostra foi homogeneizada manualmente por mistura de todo o sedimento recolhido no mesmo local.

As amostras de sedimento foram, logo após recolha, colocadas em sacos plásticos duplos. Sempre que tal se justificava, as amostras foram decantadas do excesso de água no campo. Até serem transportados para o laboratório os sedimentos foram mantidos em malas térmicas refrigeradas. Os sacos contendo amostras de sedimento foram adequadamente identificados com a data, hora, local e outras indicações que pudessem vir a ser importantes na análise dos resultados.

As amostras de sedimento em profundidade foram recolhidas usando tubos de policloreto de vinilo com 7 cm de diâmetro interno e 1 m de comprimento. O tubo foi enterrado na vertical nos sedimentos. Esta operação foi feita com cuidado e lentamente, para evitar destruir a camada mais superficial do sedimento. Apesar disso, verificou-se que nas amostras recolhidas, o comprimento do cilindro de sedimento que ficou contido no tubo de policloreto de vinilo foi sempre inferior em cerca de 10%, ao comprimento de tubo enterrado, o que indica que ocorreu compactação; o grau de compactação foi semelhante em todas as amostras. Com a ajuda de uma rolha de borracha foi feito vácuo no tubo e este foi

desenterrado também na vertical. No interior do tubo existia um outro cortado ao meio, também de policloreto de vinilo, com um diâmetro tal que entrava justo no primeiro. Após a recolha das amostras o tubo interior foi retirado e aberto em duas metades; este processo não danifica o sedimento contido no interior do tubo. No local de amostragem foi feita uma análise visual à amostra e o sedimento foi cortado em camadas de espessura aproximada de 1 cm, de 10 em 10 cm, ao longo de todo o comprimento do tubo. As sub-amostras de sedimento de várias profundidades foram colocadas dentro de sacos plásticos individuais, previamente bem identificados e mantidas em malas térmicas refrigeradas até serem transportadas para o laboratório.

## **2.2.5. TRATAMENTO PRÉVIO DAS AMOSTRAS**

### **2.2.5.1. Fracção dissolvida**

Durante o processo de manipulação das amostras de água houve o cuidado permanente de diminuir os possíveis riscos de contaminação. No entanto, o trabalho de laboratório não foi efectuado em condições de "ambiente ou sala limpa", por não existir possibilidade no momento para isso e, portanto, os resultados devem ser analisados tendo em conta as condições em que foi efectuada, não só a amostragem, mas também todo o processamento das amostras.

Algumas horas após a recolha, mas para todas as amostragens no próprio dia da recolha, as amostras de água foram filtradas, no laboratório, através de filtros Millipore, com porosidade de 0.45  $\mu\text{m}$ ; os filtros foram previamente lavados com uma solução de  $\text{HNO}_3$  a 1.5% e passados por água destilada; a filtração foi feita em unidades de filtração de polietileno, com ajuda de sucção de água. Uma porção do filtrado foi colocado em frascos de vidro de 100  $\text{cm}^3$ , acidificado a  $\text{pH} < 2$ , por adição de  $\text{HNO}_3$  concentrado e colocado no frigorífico, a 4°C, até ser analisado; os frascos de vidro foram guardados no frigorífico dentro de sacos plásticos (Ferrara and Maserti, 1992); este método de preservação das amostras para análise dos metais na fracção dissolvida tem sido aceite como adequado para estabilizar os iões dos metais e minimizar a actividade microbiológica (Lindqvist *et al.*, 1984; Drabaek and Iverfeldt, 1992; Millward and Turner, 1995; Tappin *et al.*, 1995). A acidificação das amostras filtradas tem por intenção eliminar a actividade bacteriana, uma vez que as bactérias podem transformar o mercúrio inorgânico em formas voláteis do elemento, contribuindo para que ocorram perdas por volatilização (Baier *et al.*, 1975; Christmann and Ingle, 1976). A refrigeração constitui um

outro processo adequado de preservação de amostras destinadas à análise de metais, porque desta forma se diminui também a actividade bacteriana (Batley and Gardner, 1977).

Nas amostras de água recolhidas em Abril de 1994, no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado, usou-se um método de pré-concentração dos metais, uma vez que não se tinha conhecimento algum sobre os níveis de concentração esperados para os metais a analisar e havia a probabilidade de encontrar concentrações baixas para alguns. A pré-concentração foi feita por complexação com um reagente constituído por uma mistura de pirrolidinoditiocarbamato de amónia e dietilditiocarbamato de dietilamónia, a 1% (p/v) em cada um dos reagentes. O pH de extracção variou entre 4.4 e 5.3. O complexo foi depois extraído em 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano e contra-extraído em HNO<sub>3</sub> concentrado (H.M.S.O., 1987b; Tappin *et al.*, 1995). O processo de extracção foi efectuado numa câmara de fluxo laminar, para diminuir a eventual contaminação das amostras.

A água intersticial dos sedimentos foi removida destes por centrifugação a 6000 rpm, durante 30 minutos, seguida de filtração através de filtros Millipore, com 0.45 µm de porosidade. O filtrado foi colocado em frascos de vidro, acidificado a pH < 2 por adição de HNO<sub>3</sub> concentrado e mantido a 4°C até ser analisado.

#### **2.2.5.2. Matéria particulada em suspensão**

No próprio dia de recolha das amostras de água procedeu-se, no laboratório, à determinação da concentração de matéria particulada em suspensão.

A concentração de matéria particulada em suspensão é geralmente definida como sendo a quantidade de partículas que ficam retidas num filtro, com uma determinada porosidade. Em muitos trabalhos os filtros utilizados são de fibra de vidro, tipo GF/C ou GF/F (Rae and Aston, 1982; Cossa *et al.*, 1988; Cossa and Martin, 1991; Turner *et al.*, 1992; Turner *et al.*, 1994), enquanto que outros autores referem a utilização de filtros com porosidade de 0.45µm (Gardner, 1975; Seritti *et al.*, 1982; Figueres *et al.*, 1985; Davies *et al.*, 1986; Seritti *et al.*, 1987; Ferrara and Maserti, 1988; Temmerman *et al.*, 1988; Ferrara and Maserti, 1992; Turner and Millward, 1994; Tappin *et al.*, 1995). Neste trabalho foi efectuada a comparação dos resultados obtidos em algumas amostras de água recolhidas no Esteiro de Estarreja, nas campanhas de Março de 1993, usando os dois tipos de filtros. Na Tabela 2.2.2. apresentam-se os resultados de concentração de matéria particulada em suspensão, utilizando os dois filtros.

Tabela 2.2.2: - Concentrações de matéria particulada em suspensão ( $\text{mg l}^{-1}$ ) obtidas usando filtros com porosidade  $0.45 \mu\text{m}$  e filtros GF/C.

Data de amostragem	Local de amostragem	Concentração matéria particulada suspensão ( $\text{mg l}^{-1}$ )	
		Filtros $0.45 \mu\text{m}$	Filtros GF/C ( $1.2 \mu\text{m}$ )
10/03/93	Esteiro - E <sub>1</sub> (300 m)	$84 \pm 1.7$	$79 \pm 1.6$
10/03/93	Esteiro - E <sub>2</sub> (1150 m)	$76 \pm 1.4$	$71 \pm 1.7$
10/03/93	Esteiro - E <sub>3</sub> (1900 m)	$41 \pm 0.8$	$39 \pm 0.6$
10/03/93	Esteiro - E <sub>4</sub> (2330m)	$56 \pm 1.0$	$48 \pm 0.5$
10/03/93	Esteiro - E <sub>5</sub> (4130 m)	$54 \pm 0.8$	$49 \pm 0.6$
31/03/93	Esteiro - E <sub>1</sub> (300 m)	$30 \pm 0.9$	$27 \pm 0.5$
31/03/93	Esteiro - E <sub>2</sub> (1150 m)	$85 \pm 1.1$	$75 \pm 1.2$
31/03/93	Esteiro - E <sub>3</sub> (1900 m)	$43 \pm 1.3$	$40 \pm 0.6$
31/03/93	Esteiro - E <sub>4</sub> (2330m)	$41 \pm 1.2$	$37 \pm 0.7$
31/03/93	Esteiro - E <sub>5</sub> (4130 m)	$31 \pm 1.0$	$24 \pm 0.5$

Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

A comparação dos valores obtidos para a concentração de matéria particulada em suspensão, usando os dois tipos de filtros, permite identificar uma diferença sistemática entre os valores, que em média é de 1.1% (coeficiente de variação de 6%); esta diferença ocorre devido ao facto de os filtros terem porosidades diferentes, mas como os valores de concentração de matéria particulada em suspensão variam de forma semelhante em amostras com concentrações diversas, considerou-se que os valores obtidos usando os filtros com  $0.45 \mu\text{m}$  de diâmetro de poro, permitiam obter uma estimativa adequada da concentração de partículas em suspensão. Nas amostras de água de todas as outras campanhas de amostragem, esta determinação foi feita usando filtros de  $0.45 \mu\text{m}$  de porosidade, uma vez que desta forma se podem utilizar os filtros usados na separação da fracção dissolvida.

As amostras de água destinadas à determinação da concentração de matéria particulada em suspensão e sua caracterização em termos de concentração de alguns metais foram filtradas após homogeneização manual, através de filtros Millipore tipo HA, com 47 mm de diâmetro e porosidade  $0.45 \mu\text{m}$ . Estes filtros de membrana são fabricados a partir de uma mistura de acetato e de nitrato de celulose, não adsorvem metais e são compatíveis com as soluções ácidas que foram usadas neste trabalho para extracção dos metais da fracção particulada. Os filtros foram previamente lavados com  $\text{HNO}_3$  1.5% e água destilada, secos em estufa a  $70^\circ\text{C}$  e pesados individualmente. Após filtração de um volume de água suficiente para se observar deposição de partículas (foram filtrados volumes de água que variaram entre  $500 \text{ cm}^3$  e

1000 cm<sup>3</sup>), os filtros foram novamente secos a 70°C, até se atingir peso constante. Para todas as amostras fizeram-se sempre duplicados e para algumas foram efectuados triplicados. A concentração de matéria particulada em suspensão foi determinada através do peso de material seco retido no filtro, correspondente ao volume de água filtrado.

A extracção dos metais do material particulado que ficou retido nos filtros Millipore, foi feita nas mesmas proporções, concentrações e condições experimentais que seguidamente se indicam para os sedimentos, tornando desta forma os resultados directamente comparáveis com os dos respectivos sedimentos.

Para os diferentes tipos de extracção dos metais da matéria particulada em suspensão efectuados, procedeu-se à preparação de brancos, por digestão de filtros limpos, em iguais condições experimentais. Foram sempre digeridos e analisados duplicados de filtros para cada tipo de extracção.

### **2.2.5.3. Sedimentos**

Em muitos dos trabalhos realizados com amostras de sedimentos, constata-se que a determinação da concentração de metais nos sedimentos é efectuada após secagem da amostra (Förstner and Wittmann, 1981; Sasamal *et al.*, 1987; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994). Neste trabalho a determinação da concentração dos metais nos sedimentos também foi feita após secagem das amostras.

Em quase todas as recolhas se procedeu ao tratamento das amostras de sedimento logo após a sua chegada ao laboratório mas, sempre que tal não foi possível, estas foram colocadas em arcas frigoríficas, entre -20° e -30°C, para diminuir as possíveis alterações provocadas pela actividade bacteriológica (Förstner and Wittmann, 1981).

No laboratório os sedimentos foram espalhados e secos à temperatura ambiente (cerca de 20°C) (Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994), entre folhas de papel de filtro qualitativo, durante aproximadamente uma semana; esta forma de secagem permite retirar uma parte relevante da água intersticial dos sedimentos, que fica retida no papel de filtro. As amostras foram depois secas em estufa a uma temperatura de 60-70°C, durante uma noite; estudos anteriores usando sedimentos da Ria, verificaram que a esta temperatura de secagem não ocorria perda de mercúrio do sedimento por volatilização (Hall, 1984). A desagregação das amostras foi feita com uma tábua de madeira, exercendo pressão manual

sobre os sedimentos colocados em folhas de papel de filtro estendido numa superfície plana e limpa. Após desagregação as amostras de sedimento foram homogeneizadas e quarteadas.

Os sedimentos foram crivados, manualmente, através de um peneiro de poliéster com malha de 1 mm; desta forma foram retirados da amostra restos de folhas, raízes, conchas e pedras. A fracção de amostra de sedimento que passou através do peneiro de 1 mm foi crivada permanentemente, a seco, usando um agitador mecânico de peneiros e uma amplitude de vibração igual a 7; a crivagem foi efectuada durante cerca de duas horas, usando uma série de peneiros de aço inoxidável, com 20 cm de diâmetro e 5 cm de altura. A crivagem mecânica foi repetida com sucessivas quantidades de amostra não superiores a 100 g, para não sobrecarregar o crivo.

A determinação da concentração de mercúrio e dos outros metais nos sedimentos foi feita na fracção de diâmetro menor que 63  $\mu\text{m}$ , uma vez que é nas fracções mais finas que os metais se acumulam preferencialmente (Förstner and Salomons, 1980; Förstner and Wittmann, 1981; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994) e porque é também nesta fracção que têm sido realizados a maior parte dos estudos sobre metais em sedimentos. Nas amostras de sedimento superficiais recolhidas em Abril de 1994 foi ainda determinada a concentração de mercúrio na fracção de tamanho inferior a 1 mm, o que permitiu comparar valores para duas fracções granulométricas distintas e avaliar possíveis formas de associação do mercúrio com os constituintes dos sedimentos.

Neste trabalho os sedimentos foram lexiviados com soluções de diferente capacidade de oxidação e grau de acidez, com o objectivo de avaliar as principais fracções da matéria particulada com as quais o mercúrio se encontra associado nas amostras recolhidas na Ria de Aveiro. O mercúrio tem uma elevada afinidade pela fracção particulada e, tal como se referiu anteriormente, a associação com a matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês e formas de enxofre reduzido devem influenciar de forma relevante o comportamento do metal em sistemas estuarinos. Por este motivo, uma particular atenção foi atribuída à extracção selectiva do mercúrio das fracções particuladas mencionadas:

- **Extracção do mercúrio total** - uma vez que se pretende avaliar a quantidade de mercúrio total proveniente da contaminação antropogénica e não também aquele existente na

composição das rochas originais das partículas presentes, optou-se por um método de extração “total” não destrutivo da matriz, mas que estudos anteriores em sedimentos da Ria comprovaram que extrai eficazmente o mercúrio associado às partículas (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986); este método utiliza uma mistura de HNO<sub>3</sub> e HCl, tendo este tipo de digestão sido considerado como adequado para a determinação de elementos voláteis, tais como o mercúrio, o arsénio e o cádmio (Förstner and Wittmann, 1981). Assim, o método de extração “total” escolhido para digerir os sedimentos recolhidos no âmbito deste trabalho, foi o mesmo que foi usado nos estudos anteriores sobre contaminação da Ria com mercúrio (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986; Hall *et al.*, 1987) e será possível, desta forma, comparar os resultados de ambos os trabalhos.

A massa de sedimento utilizado na extração do mercúrio total foi função do teor esperado no metal, tendo variado entre 100 mg e 5 g de sedimento seco. Para cada amostra foram feitas extrações em triplicado, não se procurando conseguir que a massa fosse semelhante para os triplicados, para tentar avaliar a existência de eventuais erros sistemáticos.

Após pesagem do sedimento seco, a amostra foi digerida com 50 cm<sup>3</sup> de uma mistura de ácidos, constituída por HNO<sub>3</sub> 4 mol dm<sup>-3</sup> e HCl 0.7 mol dm<sup>-3</sup> (Olivier and Kinrade, 1972; Lucas *et al.*, 1986). Outros trabalhos referem métodos semelhantes de digestão da matéria particulada em suspensão e dos sedimentos, para determinar a concentração de mercúrio (Förstner and Wittmann, 1981; Cossa and Martin, 1991; Gonzalez, 1991; Bubb *et al.*, 1993). A digestão dos sedimentos foi realizada em copos de Pyrex, de 100 cm<sup>3</sup>. As amostras foram inicialmente digeridas à temperatura ambiente, durante cerca de 12 horas (uma noite), sendo posteriormente colocadas em banho de areia, a uma temperatura de 70-80°C, durante cerca de duas horas (Olivier and Kinrade, 1972; Lucas *et al.*, 1986), o que se verificou ser suficiente para eliminar os vapores nitrosos, ficando a mistura usada na digestão com cor amarela clara. Terminado o processo de digestão, as amostras foram filtradas através de filtros de poro largo, sendo o filtro lavado no fim com água destilada ou então o líquido de lixiviação foi decantado. O filtrado ou líquido decantado, foi colocado num balão volumétrico de 50 cm<sup>3</sup> e o volume ajustado com solução de HNO<sub>3</sub> 1.5%; esta mesma solução foi usada para lavar as paredes do copo. Foram sempre feitas digestões simultâneas de três brancos dos reagentes em iguais condições experimentais. Foi na

solução proveniente desta extracção que foram determinados os outros metais (zinco, cobre e níquel) nos sedimentos.

- **Extracção dos óxidos de ferro e manganês hidratados** - a extracção dos sedimentos com uma solução de ácido acético e hidrocloreto de hidroxilamina, remove para a solução os metais associados com os carbonatos, com os óxidos e monossulfuretos de ferro e manganês, assim como a fracção dos metais que tenha ligações fracas a partículas que sejam solúveis na solução de extracção (Tabela 1.2.1.) (Tessier *et al.*, 1979; Salomons and Förstner, 1980; Förstner and Wittmann, 1981; Millward *et al.*, 1990; Turner *et al.*, 1992; Turner and Millward, 1994; Turner *et al.*, 1994; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994). Alguns trabalhos têm considerado que este tipo de extracção permite avaliar a percentagem de metal biodisponível (Tessier *et al.*, 1979; Salomons and Förstner, 1980; Temmerman *et al.*, 1988; Turner *et al.*, 1992).

Os trabalhos publicados sobre esta extracção selectiva de metais da fracção particulada (Tessier *et al.*, 1979; Turner *et al.*, 1992; Turner *et al.*, 1994; Campanella *et al.*, 1995), efectuam a determinação dos metais que se pretendem quantificar, directamente na solução proveniente desta extracção. No caso particular deste trabalho, não é possível quantificar a quantidade de mercúrio libertada para a solução por este método de extracção, porque o potencial normal de redução da hidroxilamina ( $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NH}_3\text{OH}^+$ ,  $E^\circ = -1.89 \text{ V}$ ) é suficientemente elevado para reduzir todas as formas do metal que fiquem em solução a mercúrio elementar, que se liberta parcialmente para a atmosfera quando o frasco onde ocorreu a extracção é aberto. Esta perda de mercúrio por volatilização não é mencionada nos trabalhos recentes (Whalley and Grant, 1994; Davidson *et al.*, 1994; Li *et al.*, 1995), em que se pretende estabelecer um procedimento analítico adequado para a extracção selectiva de metais da fracção particulada; contudo, para o mercúrio a extracção com hidrocloreto de hidroxilamina não é aplicável nas condições experimentais estabelecidas. Neste trabalho, a extracção com ácido acético e hidroxilamina foi usada para quantificar os óxidos de ferro e manganês hidratados nas amostras de matéria particulada recolhidas na Ria de Aveiro.

A extracção com esta solução ácido-redutora foi feita em algumas das amostras de sedimento superficiais recolhidas na campanha de Abril de 1994.



Cerca de 10 g de sedimento seco, da fracção de tamanho menor que 63  $\mu\text{m}$  (Fiedler *et al.*, 1994; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994), foram digeridas à temperatura ambiente ( $T \approx 20^\circ\text{C}$ ), durante 24 horas, com 20  $\text{cm}^3$  de uma solução constituída por hidrocloreto de hidroxilamina 0.05  $\text{mol dm}^{-3}$  em ácido acético a 25% (v/v) (Tessier *et al.*, 1979; Turner *et al.*, 1992; Turner *et al.*, 1994; Turner and Millward, 1994; Campanella *et al.*, 1995). Após ter terminado a extracção, a suspensão foi centrifugada a 6000 rpm, durante 30 minutos. A solução sobrenadante, obtida após centrifugação da suspensão, foi decantada e efectuou-se a determinação da concentração de ferro e manganês. Foram feitos brancos dos reagentes de extracção, nas mesmas condições experimentais. A extracção das amostras de sedimento seleccionadas foi feita em triplicado.

- **Extracção do mercúrio associado a formas de enxofre reduzido** - a extracção dos metais da fracção particulada usando uma solução de ácido clorídrico de concentração adequada, remove para a solução a fracção do metal associada com os carbonatos, óxidos de ferro e manganês e sulfuretos (Cutter and Oatts, 1987; Allen *et al.*, 1993; Casas and Crecelius, 1994).

Esta extracção foi efectuada em algumas amostras de matéria particulada em suspensão e de sedimentos recolhidas em Abril de 1994. Foram escolhidas amostras representativas de diversos locais da área estudada.

A cerca de 30 mg de sedimento seco, da fracção de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  foram adicionados 10  $\text{cm}^3$  de uma solução de HCl 3  $\text{mol dm}^{-3}$  (Allen *et al.*, 1993; Casas and Crecelius, 1994). A suspensão foi permanentemente agitada à temperatura ambiente durante 30 minutos (Allen *et al.*, 1993). Seguidamente a suspensão foi centrifugada a 6000 rpm durante 30 minutos. O líquido sobrenadante foi analisado relativamente ao conteúdo em mercúrio. Em cada série de extracções fizeram-se sempre brancos dos reagentes, nas mesmas condições experimentais que as amostras. As extracções foram feitas em triplicado para cada amostra analisada.

Em algumas amostras recolhidas em Abril de 1994, mantidas congeladas (Cutter and Oatts, 1987; Allen *et al.*, 1993), foi efectuado um procedimento de extracção semelhante ao anteriormente descrito, mas em atmosfera de azoto, usando cerca de 30 mg de sedimento húmido (a percentagem de humidade destas amostras foi determinada por secagem em estufa a  $110^\circ\text{C}$ , até peso constante). Os sulfuretos presentes nos sedimentos são convertidos

em sulfureto de hidrogénio quando se adiciona o HCl; o H<sub>2</sub>S formado foi retido numa solução de NaOH e esta foi analisada relativamente ao conteúdo em sulfuretos (Cutter and Oatts, 1987; Henneke *et al.*, 1991; Casas and Crecelius, 1994).

**Sedimentos de diversas profundidades** - as amostras de sedimentos de profundidade, seccionadas no campo em camadas de espessura aproximada de 1 cm, após chegarem ao laboratório foram secas da mesma forma que as outras amostras de sedimento. Foram seguidamente desagregadas e crivadas através do peneiro de poliéster de 1 mm. A extracção do mercúrio foi feita directamente sobre a fracção total do sedimento (tamanho inferior a 1 mm), usando a mistura de ácido e as mesmas condições experimentais que anteriormente se referiram para a extracção do mercúrio total. A análise da concentração de mercúrio foi feita em camadas que não diferiam, entre si, mais do que 10 cm em profundidade.

## 2.2.6. ANÁLISES EFECTUADAS E MÉTODOS DE ANÁLISE

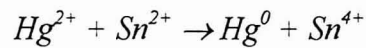
### 2.2.6.1. Fracção dissolvida

Nas amostras de água recolhidas nas várias campanhas de amostragem sazonais efectuadas no Esteiro de Estarreja, apenas foi determinada, na fracção dissolvida, a concentração de mercúrio. Nas amostras de água recolhidas no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado em Abril de 1994, foram determinados na fracção dissolvida outros metais, nomeadamente cobre, níquel e zinco.

A concentração de mercúrio na fracção dissolvida foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica, sem chama e com vapor frio, utilizando-se um método de análise que inclui uma concentração prévia do mercúrio num fio de ouro, após a sua redução ao estado elementar (Drabaek and Iverfeldt, 1992; Puk and Weber, 1994). Desta forma, foi possível determinar concentrações de mercúrio da ordem das dezenas de ng l<sup>-1</sup>. A análise do mercúrio nas amostras de água foi sempre efectuada ou no dia seguinte ou pelo menos nos três dias seguintes à sua recolha.

Nas análises de mercúrio foi usada como solução redutora cloreto estano (a 5% (p/v), preparada em HCl a 10% (v/v)), sendo a determinação de mercúrio feita de acordo com

os princípios publicados por Hatch and Ott, 1968. Quando a solução redutora é adicionada à amostra, ocorre a seguinte reacção química:



Uma vez que o mercúrio elementar possui uma elevada pressão de vapor mesmo à temperatura ambiente ( $1.2 \times 10^{-3}$  mm, a  $20^\circ\text{C}$ ), o  $\text{Hg}^0$  é removido da solução fazendo borbulhar um gás nesta (Puk and Weber, 1994); o gás utilizado foi argón. O vapor de mercúrio é transportado pelo argón a uma célula com janelas de quartzo (166 mm de comprimento e 14 mm de diâmetro), colocada no percurso óptico do espectrofotómetro, medindo-se em contínuo a absorvância da radiação de comprimento de onda 253.7 nm, emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio; para evitar a condensação de gotas de vapor de água na célula, arrastadas da solução com o vapor de mercúrio, a célula é mantida quente (cerca de  $200^\circ\text{C}$ ) durante todo o processo de determinação do elemento.

Quando se usa o método com pré-concentração do vapor de mercúrio em fio de ouro, existe um tubo de quartzo que contém um fio de platina revestido electroliticamente de ouro, que é envolvido por uma resistência eléctrica; este tubo é colocado entre o frasco de reacção e a célula de absorção atómica. O mercúrio libertado durante a reacção de redução é transportado pela corrente de argón até ao fio de ouro, onde é quantitativamente amalgamado (Puk and Weber, 1994). Posteriormente, o fio é aquecido a  $800^\circ\text{C}$ , sendo o mercúrio libertado e transportado pelo gás de arraste até à célula de absorção. Para arrefecer rapidamente o fio e se poder proceder a nova pré-concentração de outra amostra, faz-se passar uma corrente de ar durante alguns segundos. Este método de determinação é mais sensível, obtendo-se um limite de detecção cerca de dez vezes inferior ao da técnica sem amalgamação (Puk and Weber, 1994).

A determinação da concentração de mercúrio dissolvido em águas, por adição de cloreto estano em meio ácido, permite determinar as formas reactivas ou lábeis do metal. Estas formas incluem os complexos inorgânicos de mercúrio dissolvido, tais como cloro complexos e hidro complexos, os complexos orgânicos lábeis e as espécies lábeis de mercúrio particulado coloidal (Mason *et al.*, 1994).

Neste trabalho utilizou-se concentração prévia do mercúrio no fio de ouro, sempre que se procedeu à determinação de mercúrio na fracção dissolvida e também em algumas amostras

de matéria particulada em suspensão que continham menores quantidades do elemento. Nas restantes amostras de matéria particulada, suspensa ou depositada, foi utilizado o sistema sem pré-concentração.

Na análise de cada série de amostras e de padrões foi utilizado um volume de leitura final de 50 cm<sup>3</sup>, tendo sido usada como solução de diluição para o volume final HNO<sub>3</sub> 1.5%.

A concentração de mercúrio nas amostras foi determinada através de uma curva de calibração obtida por leitura de cinco ou seis padrões, preparados usando soluções padrão de nitrato de Hg(II) em HNO<sub>3</sub> a 1.5%; foi usada uma solução stock comercial de 1000 mg l<sup>-1</sup> de Hg<sup>2+</sup> na preparação dos padrões e estes foram analisados pelo menos três vezes em cada dia em que foram feitas análises. Na mesma amostra a determinação foi feita pelo menos duas vezes. Em cada série de determinações foram feitos brancos da solução de diluição.

As condições usadas nas determinações de mercúrio usando o sistema com amalgamação prévia do vapor de mercúrio no fio de ouro foram as seguintes:

Solução padrão de Hg intermédia	50 µg l <sup>-1</sup>
Volumes de solução padrão intermédia usados para obter os padrões	100, 200, 300, 400 e 500 µl
Concentração de Hg dos padrões	0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5 µg l <sup>-1</sup>
Solução de diluição	HNO <sub>3</sub> 1.5%
Volume de leitura de amostras e padrões	50 cm <sup>3</sup>
Tempo da purga I	60 s
Tempo da reacção	10 s
Tempo da purga II	30 s

Nas amostras de água recolhidas no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado em Abril de 1994, a determinação das concentrações de zinco, níquel e cobre dissolvidos foi feita por espectrofotometria de absorção atómica com atomização electrotérmica e com correcção do ruído de fundo por efeito de Zeeman, após pré-concentração dos metais por extracção com solvente.

#### 2.2.6.2. Matéria particulada em suspensão

Os metais analisados e os métodos de determinação utilizados na análise da matéria particulada em suspensão foram os mesmos que seguidamente se indicam para os sedimentos. A determinação do mercúrio e dos outros metais associados à matéria particulada em suspensão foi sempre feita, pelo menos, em duplicado para a mesma amostra.

### 2.2.6.3. Sedimentos

A determinação da concentração de mercúrio nas soluções de extracção dos sedimentos foi feita por espectrofotometria de absorção atómica sem chama e com vapor frio; na análise destas amostras não foi feita a concentração prévia do mercúrio no fio de ouro, porque o teor do metal é superior na fracção particulada.

As condições usadas nas determinações de mercúrio no sistema sem amalgamação prévia do vapor de mercúrio foram as seguintes:

Solução padrão de Hg intermédia	100 $\mu\text{g l}^{-1}$
Volumes de solução padrão intermédia usados para obter os padrões	200, 400, 600, 800 e 1000 $\mu\text{l}$
Concentração de Hg dos padrões	2, 4, 6, 8 e 10 $\mu\text{g l}^{-1}$
Solução de diluição	HNO <sub>3</sub> 1.5%
Volume de leitura de amostras e padrões	10 $\text{cm}^3$
Tempo da purga I	50 s
Tempo da reacção	15 s
Tempo da purga II	30 s
Temperatura da célula de absorção	200°C

Os outros metais determinados nos sedimentos, nomeadamente cobre, zinco e níquel foram determinados por espectrofotometria de emissão atómica com plasma por indução.

O ferro e o manganês provenientes da extracção da fracção particulada com uma solução de ácido acético e hidrócloro de hidroxilamina, foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica com chama.

As determinações destes metais foram efectuadas usando curvas de calibração obtidas por leitura de padrões acidificados, na gama de concentrações lineares para cada elemento. A determinação dos metais mencionados foi feita nos triplicados de cada amostra e pelo menos duas vezes em cada réplica, de modo a poder ser avaliada a variabilidade do processo analítico desde a separação granulométrica até à obtenção do resultado final.

Os sulfuretos foram determinados por voltametria de varrimento linear, a um potencial de -0.68 V, usando uma curva de calibração obtida por análise de soluções com diferentes concentrações de sulfureto de sódio, previamente desarejadas com azoto.

**Matéria orgânica total dos sedimentos** - a determinação do conteúdo em matéria orgânica total nos sedimentos recolhidos na Ria de Aveiro, foi feita por pesagem rigorosa de uma massa de sedimento seco de aproximadamente 5 g, em cadinhos de porcelana; as amostras foram

previamente secas a 120°C e posteriormente calcinadas numa mufla, a uma temperatura de 500°C, durante cerca de 4 horas (Williams, 1985). Após calcinação, os cadinhos foram arrefecidos em exsiccador e novamente pesados, determinando-se a percentagem de perda de peso por calcinação. Para cada amostra foram feitos triplicados. A determinação do conteúdo em matéria orgânica foi feita na fracção de sedimento de diâmetro inferior a 63 µm.

A determinação do conteúdo em matéria orgânica dos sedimentos foi ainda determinada, em algumas amostras, por análise termogravimétrica. Este método foi usado nas amostras das quais se possuía uma massa pequena, que não permitia usar com precisão adequada o método anterior. Na análise termogravimétrica, cerca de 100 mg de sedimento, previamente seco, foram colocadas num cadinho de alumina e aquecidos a 500°C, com uma velocidade de aquecimento de 10°C por minuto; esta temperatura foi mantida cerca de duas horas, sendo registada a percentagem de perda de peso da amostra. Os valores obtidos por este método foram comparados, em dez amostras de sedimento, com os valores obtidos por calcinação em mufla. A Tabela 2.2.3. apresenta as percentagens de perda de peso, obtidas para as mesmas amostras de sedimento, usando calcinação em mufla e análise termogravimétrica.

*Tabela 2.2.3. - Percentagens de perda de peso de sedimentos calcinados em mufla ou por análise termogravimétrica.*

Referência da amostra	Perda de peso dos sedimentos (%)	
	Calcinação em mufla a 500°C	Análise termogravimétrica
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	10.8 ± 0.2	10.6 ± 0.05
Esteiro - E <sub>2</sub> / Março 93	16.1 ± 0.1	16.0 ± 0.1
Esteiro - E <sub>3</sub> / Março 93	11.3 ± 0.2	11.1 ± 0.1
Esteiro - E <sub>4</sub> / Março 93	10.9 ± 0.1	10.7 ± 0.05
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	12.0 ± 0.2	12.1 ± 0.1
Esteiro - E <sub>1</sub> / Outubro 93	12.9 ± 0.06	12.7 ± 0.1
Esteiro - E <sub>2</sub> / Outubro 93	11.7 ± 0.1	11.4 ± 0.05
Esteiro - E <sub>3</sub> / Outubro 93	15.3 ± 0.2	15.5 ± 0.1
Esteiro - E <sub>4</sub> / Outubro 93	10.6 ± 0.1	10.5 ± 0.05
Esteiro - E <sub>5</sub> / Outubro 93	10.6 ± 0.07	10.4 ± 0.05

*Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.*

A comparação dos valores das medianas de cada amostra para ambos os métodos de determinação do conteúdo em matéria orgânica, usando o teste estatístico T de Mann-Whitney (Fox *et al.*, 1994) permitiu concluir que as medianas não são estatisticamente diferentes, para um grau de confiança de 95%.

*Análise granulométrica dos sedimentos* - o facto de os metais terem tendência para se acumular nas fracções mais finas dos sedimentos, faz com que seja relevante conhecer a distribuição granulométrica das partículas que constituem os sedimentos; esta análise inicia-se quase sempre pela separação da fracção arenosa ( $> 63 \mu\text{m}$ ) das fracções mais finas do sedimento (Förstner and Wittmann, 1981; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994).

Os sedimentos recolhidos na Ria de Aveiro no âmbito deste trabalho, foram caracterizados granulometricamente até à fracção de tamanho inferior a  $2 \mu\text{m}$ . Os métodos usados nesta caracterização foram diferentes, no que diz respeito às fracções acima e abaixo de  $63 \mu\text{m}$ .

A separação granulométrica dos sedimentos por diversas fracções de tamanho até  $63 \mu\text{m}$ , foi feita por via seca (Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994). Estudos anteriores (Hall, 1984) efectuados em sedimentos da Ria de Aveiro verificaram que a crivagem por via seca não permite uma separação granulométrica completa, devido ao facto de os torrões de sedimento que existem na amostra, serem demasiado duros para poderem ser desagregados pela acção mecânica do vibrador de peneiros (Hall, 1984). Contudo, a fracção fina obtida desta forma pode ser considerada representativa, uma vez que com este processo de crivagem não ocorrem transferências de componentes para outras fases. Este aspecto é particularmente importante, uma vez que os mesmos estudos (Hall, 1984) revelaram que, quando a separação granulométrica é efectuada por crivagem húmida, os metais são lexiviados em proporções diferentes para cada um deles e que, para o caso particular do mercúrio, ocorre lexiviação sucessiva à medida que a amostra de sedimento vai sendo passada por várias porções de água destilada (Hall, 1984).

Para ser possível estabelecer termos comparativos de quantidade de partículas de tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  e de concentração de mercúrio nesta fracção, usando crivagem húmida e crivagem seca foi feita, no âmbito deste trabalho, também crivagem por via húmida de algumas das amostras de sedimento recolhidas no Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo em Abril de 1994.

Na crivagem por via seca, procedeu-se à agitação mecânica contínua, durante duas horas, de uma massa de sedimento que em cada separação nunca excedeu as 100 g. Foi usada na separação granulométrica uma série de quatro peneiros, de aço inoxidável. A vibração dos

peneiros foi efectuada num agitador mecânico, operado a uma amplitude de 7. As malhas dos peneiros utilizados tinham aberturas de 500, 250, 125 e 63  $\mu\text{m}$  (Krom *et al.*, 1994). Após ter terminado o período de separação por granulometrias, foram pesados os sedimentos retidos em cada um dos peneiros. Para cada amostra de sedimento foram sempre feitas pelo menos duas determinações do tamanho das partículas. A quantidade de sedimento retida em cada peneiro foi expressa em termos de percentagem do peso total. Com base nesta separação granulométrica determinou-se o diâmetro médio das partículas de sedimento, obtido por representação gráfica da percentagem cumulativa de sedimento retido nos diversos peneiros em função de  $\Phi$ , sendo  $\Phi$  definido como:

$$\Phi = -\frac{\log(\text{diámetro, mm})}{\log 2} \quad (2.2.1.)$$

Para uma percentagem cumulativa de 50% é determinado o respectivo valor de  $\Phi$ , que é depois convertido em  $\mu\text{m}$ , valor a que corresponde o diâmetro médio das partículas.

Na crivagem húmida, a cerca de 10 g de sedimento seco foram adicionados 200  $\text{cm}^3$  de água destilada e a suspensão foi homogeneizada por agitação manual; à suspensão foram adicionados 10  $\text{cm}^3$  de dispersante (solução de hexametáfosfato de sódio a 2% (p/v)) para facilitar a desagregação da amostra; a suspensão foi mantida num erlenmeyer com tampa durante aproximadamente 24 horas, sendo agitada ocasionalmente; assumiu-se que este procedimento era suficiente para desfazer todos os aglomerados de sedimento seco que se tivessem formado (Turner *et al.*, 1994). A suspensão foi crivada manualmente, com ajuda de água, através de um peneiro plástico, com malha de poliéster de abertura igual a 63  $\mu\text{m}$ ; a suspensão que passou pelo peneiro foi retomada num volume de 250  $\text{cm}^3$ . Um volume de 20  $\text{cm}^3$  de suspensão foi filtrado através de filtros Millipore, de porosidade 0.45  $\mu\text{m}$ ; o filtro foi lavado com 10  $\text{cm}^3$  de água destilada, seco em estufa a 70°C, durante uma noite e pesado (Turner *et al.*, 1994). A massa de sedimento retida no filtro após a sua secagem, corresponde à quantidade de partículas de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  e superior a 0.45  $\mu\text{m}$ , existentes no volume de suspensão filtrado, tendo desta forma sido calculada a percentagem de partículas de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$ , obtida por crivagem húmida dos sedimentos. O sedimento retido no filtro foi digerido com uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , de acordo com o procedimento experimental descrito anteriormente, tendo sido determinada a concentração de mercúrio total na fracção de sedimento menor que 63  $\mu\text{m}$ , obtida por crivagem húmida. A crivagem húmida foi feita em triplicado para cada amostra. O líquido proveniente da filtração da suspensão



contendo as partículas de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$ , foi acidificado a  $\text{pH} < 2$ , mantido a  $4^\circ\text{C}$  e analisado quanto ao seu conteúdo em mercúrio dissolvido.

Na Tabela 2.2.4. apresentam-se os resultados da determinação da percentagem de partículas de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  em amostras de sedimento recolhidas em diversos locais da Ria em Abril de 1994, usando separação granulométrica por via seca e por via húmida.

*Tabela 2.2.4. - Percentagem de partículas de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$ , usando separação granulométrica por via seca e por via húmida, de sedimentos recolhidos em Abril de 1994.*

Referência da amostra	Partículas de tamanho inferior a 63 $\mu\text{m}$ (%)	
	Separação via seca	Separação via húmida
Esteiro - E <sub>2</sub>	9.8 $\pm$ 0.1	13 $\pm$ 0.3
Laranjo - S <sub>1</sub>	33 $\pm$ 0.2	44 $\pm$ 2.9
Laranjo - S <sub>7</sub>	66 $\pm$ 0.1	79 $\pm$ 0.5
Laranjo - S <sub>8</sub>	60 $\pm$ 0.1	77 $\pm$ 4.6
Chegado - S <sub>12</sub>	7.5 $\pm$ 0.2	9.2 $\pm$ 0.4
Bico - S <sub>13</sub>	8.9 $\pm$ 0.1	12 $\pm$ 1.6

*Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.*

A análise dos valores apresentados na Tabela 2.2.4. indica que a separação granulométrica por via seca não é completa, eventualmente porque alguns agregados de partículas que se formam durante a secagem, não são desfeitos durante o processo de tratamento das amostras, contribuindo para que se obtenham valores sistematicamente menores de percentagem por este método de análise granulométrica. A comparação dos valores obtidos para os dois métodos de tratamento das amostras, usando o teste estatístico “Wilcoxon signed rank test” permite dizer que existe uma diferença estatisticamente significativa, para um grau de confiança de 95% (Fox *et al.*, 1994). Os valores de percentagem de partículas obtidos por ambos os métodos de separação, diferem entre si de 22% (coeficiente de variação de 17%), ou seja, a diferença é da mesma ordem de grandeza para todas as amostras, o que indica que a separação por via seca permite obter uma estimativa comparativa entre amostras para a percentagem de partículas finas que constituem os sedimentos. Nas restantes amostras de sedimento a análise granulométrica só foi feita por via seca.

Na Tabela 2.2.5. encontram-se os valores de concentração de mercúrio total determinados na fracção de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  de sedimentos recolhidos em Abril de 1994, efectuando separação por via seca e por via húmida.

Tabela 2.2.5. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) na fracção inferior a 63  $\mu\text{m}$  em sedimentos recolhidos em Abril de 1994, usando separação granulométrica por via seca e por via húmida.

Referência da amostra	Concentração de Hg nos sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
	Separação via seca	Separação via húmida
Esteiro - E <sub>2</sub>	246 $\pm$ 6	35 $\pm$ 1.8
Laranjo - S <sub>1</sub>	27 $\pm$ 1.8	7.4 $\pm$ 0.7
Laranjo - S <sub>7</sub>	3.9 $\pm$ 0.1	2.5 $\pm$ 0.1
Laranjo - S <sub>8</sub>	5.7 $\pm$ 0.2	3.2 $\pm$ 0.2
Chegado - S <sub>12</sub>	2.3 $\pm$ 0.07	0.86 $\pm$ 0.20
Bico - S <sub>13</sub>	0.32 $\pm$ 0.02	0.24 $\pm$ 0.03

Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

A comparação dos valores obtidos para ambos os métodos de separação granulométrica, usando o teste estatístico “Wilcoxon signed rank test”, permite dizer que existe uma diferença significativa entre as concentrações de mercúrio total, para um grau de confiança de 95% (Fox *et al.*, 1994). Os níveis de concentração de mercúrio total obtidos para as mesmas amostras de sedimento, usando os dois métodos de separação da fracção inferior a 63  $\mu\text{m}$ , tem valores muito diferentes para as amostras com os maiores valores de concentração (E<sub>2</sub> e S<sub>1</sub>). Tal como se referiu anteriormente, esta diferença pode ser devida à lexiviação do metal dos sedimentos quando se usa separação por via húmida, principalmente porque no método de separação usado se filtra a suspensão que contém os sedimentos da fracção inferior a 63  $\mu\text{m}$  e se lava o material sólido retido no filtro com porções de água destilada. Outro problema associado à separação por via húmida, relaciona-se com a utilização de filtros com porosidade 0.45  $\mu\text{m}$ , através dos quais passam partículas de tamanho coloidal, ricas em matéria orgânica e em óxidos de ferro, que têm associadas a si elevadas quantidades de mercúrio; esta hipótese é suportada pelo facto de não ter sido mensurável a quantidade de mercúrio dissolvido na solução proveniente da filtração da suspensão que continha as partículas de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$ , o que indica que o mercúrio que passou através do filtro se encontra associado às partículas coloidais. Por outro lado, o procedimento experimental adoptado pode também conduzir à obtenção de concentrações de mercúrio subestimadas, porque ocorrem sempre processos de sedimentação de partículas entre o momento de homogeneização da amostra e a recolha da alíquota a filtrar, eliminando da solução partículas que podem ter

conteúdos elevados do metal. Desta forma, a separação por via húmida conduz à subestimação de valores de concentração do metal e, por este motivo, o tratamento das restantes amostras foi apenas efectuado por via seca.

A separação por tamanhos das partículas menores que 63  $\mu\text{m}$  e até 2  $\mu\text{m}$  foi feita por um método de sedimentação, usando um analisador do tamanho das partículas. Medindo o diferente percurso, induzido pela gravidade, de partículas com vários tamanhos num líquido de propriedades conhecidas, pode determinar-se o tamanho das partículas usando a lei de Stokes. A sedimentação no analisador é acompanhada usando um feixe de raios X de baixa energia, finamente colimado e um detector, para determinar a distribuição por tamanhos das partículas contidas numa célula, juntamente com um líquido de sedimentação. A fonte de raios X e o detector permanecem estacionários, enquanto a célula se move verticalmente entre eles. A célula tem janelas transparentes, através das quais os raios X passam e chegam ao detector. A distribuição da massa de partículas a várias alturas na célula, afecta a intensidade de raios X que atinge o detector. Esta intensidade dos raios X é usada para obter a distribuição por diâmetros das partículas. Neste trabalho, em cada análise usou-se 2.5 g de sedimento seco e 50  $\text{cm}^3$  de solução de hexametáfosfato de sódio a 0.05%. À amostra de sedimento colocada num copo de 100  $\text{cm}^3$ , foi adicionada a solução de desfloculante e feita uma agitação manual, com espátula, durante 30 segundos, seguindo-se um período idêntico de desagregação em banho de ultra-sons. Terminada a desagregação inicial, a amostra foi introduzida na câmara de homogeneização do analisador, onde foi mantida agitação por acção magnética, até se iniciar a análise granulométrica.

### **2.2.7. ENSAIOS LABORATORIAIS DE DESSORÇÃO E DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO**

A descarga permanente de efluentes industriais, de esgotos domésticos, de água doce desviada do Rio Antuã e a influência das marés no Esteiro de Estarreja, faz com que se alterem local e periodicamente as características físico-químicas do meio aquático, nomeadamente a sua salinidade e pH. Estes factores podem afectar a distribuição do mercúrio entre a fracção dissolvida e particulada e, conseqüentemente, a sua dispersão. Em virtude do facto de os níveis de concentração de mercúrio dissolvido determinados nas amostras da Ria recolhidas no âmbito deste trabalho serem baixos, por vezes inferiores ao limite de detecção do método, a realização de experiências laboratoriais de dessorção e adsorção de mercúrio usando amostras

reais recolhidas na Ria, permitirá compreender melhor alguns dos processos que controlam a reactividade do mercúrio neste sistema.

#### 2.2.7.1. Ensaio de dessorção

Os sedimentos utilizados nos estudos de dessorção foram recolhidos no Esteiro de Estarreja, num local onde as concentrações de mercúrio eram elevadas. Para simular água com diferente força iónica, foram recolhidos cerca de 5 litros de água doce, no Rio Antuã e o mesmo volume de água salgada, no mar. As amostras de água doce e água salgada, foram filtradas através de filtros Millipore, com porosidade 0.45  $\mu\text{m}$ , logo após a sua recolha. O valor de pH e de salinidade destas águas foi, logo após recolha, medido.

Cerca de 50 g de sedimento húmido (correspondente a 30.3 g de sedimento seco) foram pesadas e transferidas para copos de Pyrex de 3 litros de capacidade contendo, respectivamente, 2 litros de água do mar ou 2 litros de água doce, previamente filtrada. Ambas as suspensões foram, após a mistura, agitadas lentamente usando agitadores magnéticos e placas de agitação. Durante a realização dos ensaios os copos foram mantidos cobertos com película aderente, para diminuir perdas de espécies voláteis. Ao fim de tempos seleccionados, foram recolhidas amostras de 50  $\text{cm}^3$  de suspensão, de ambos os copos, usando uma seringa plástica. O conteúdo da seringa foi imediatamente filtrado, através de filtros Millipore com porosidade 0.45  $\mu\text{m}$  e com sucção de vácuo.

O filtrado foi acidificado a  $\text{pH} < 2$ , por adição de  $\text{HNO}_3$  concentrado, colocado em frascos de vidro e refrigerado a  $4^\circ\text{C}$  até à análise do mercúrio dissolvido. O filtro foi seco a  $70^\circ\text{C}$ , até atingir peso constante; foi posteriormente pesado e digerido com uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  de acordo com o procedimento experimental anteriormente descrito para as amostras de matéria particulada; analisou-se depois o mercúrio total associado às partículas retidas no filtro. Os sedimentos utilizados nestes ensaios foram tratados da mesma forma que anteriormente se descreveu para as outras amostras, tendo sido determinada a sua concentração total em mercúrio. Os tempos escolhidos para proceder à recolha de amostras de suspensão de ambos os copos foram 15, 90 e 210 minutos e 1, 3 e 7 dias. Na Figura 2.2.2. está esquematicamente representado o procedimento analítico utilizado na realização dos ensaios de dessorção de mercúrio de sedimentos da Ria.

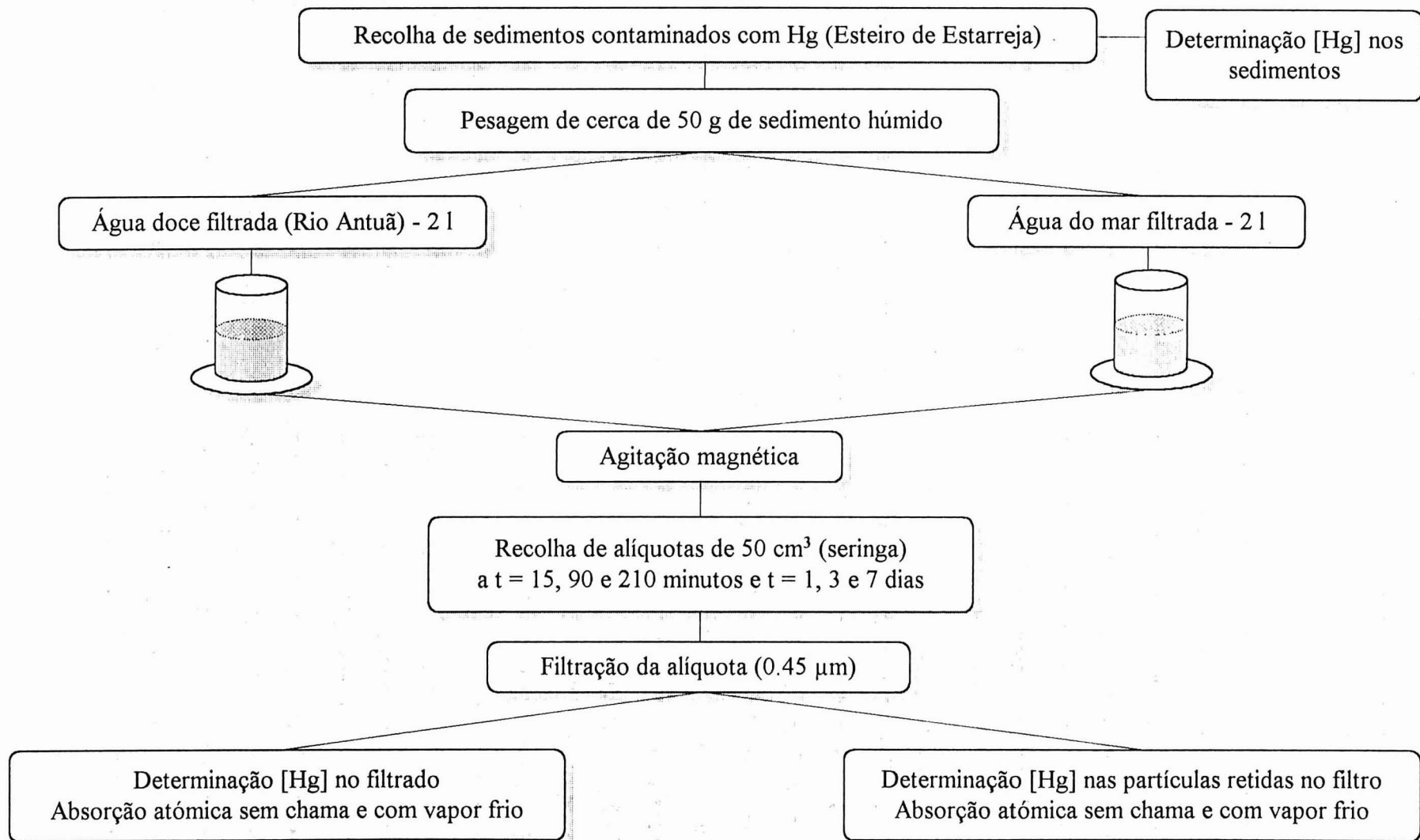


Figura 2.2.2. - Diagrama do procedimento utilizado nos ensaios de dessorção de mercúrio de sedimentos da Ria de Aveiro.

### 2.2.7.2. Ensaio de adsorção

As experiências de adsorção de mercúrio foram realizadas usando sedimentos superficiais (aproximadamente os primeiros dois centímetros) recolhidos no Rio Antuã; as partículas que constituem estes sedimentos deverão ser semelhantes às que se encontram em suspensão na água que é descarregada no início do Esteiro de Estarreja e na água do Esteiro Velho, com confluência no Esteiro de Estarreja; os sedimentos usados nesta experiência, foram previamente secos e tratados como se referiu para as restantes amostras, tendo sido usada nestes ensaios a fracção de granulometria inferior a  $63 \mu\text{m}$ ; esta fracção corresponde aproximadamente ao tamanho das partículas que se mantêm em suspensão e que, por esse motivo, estão preferencialmente envolvidas em reacções com os metais dissolvidos na coluna de água. O teor em mercúrio total destes sedimentos foi determinado.

As águas colocadas em contacto com estes sedimentos foram água do mar e água doce do Rio Antuã, filtradas, tal como se indicou para as experiências de dessorção, nas quais foi determinado o pH e a salinidade; usou-se ainda uma outra solução, obtida por mistura, em partes iguais, de água do mar e de água doce. A relação sedimento/água foi de 1/20 (p/v), o que correspondeu a uma massa de sedimento de cerca 1g (peso seco) e um volume de solução de  $20 \text{ cm}^3$ . Às suspensões constituídas por sedimento e água de diferente força iónica, foram adicionadas quantidades variáveis de uma solução de cloreto de mercúrio, correspondentes a uma concentração em solução de 50, 500 e  $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ . As suspensões, colocadas em copos de  $250 \text{ cm}^3$ , foram agitadas, lentamente, com um agitador magnético numa placa de agitação, durante tempos de 2 e de 24 horas. Ao fim dos tempos previamente definidos, as suspensões foram filtradas através de filtros Millipore com diâmetro de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ ; o filtrado foi acidificado a  $\text{pH} < 2$ , colocado em frascos de vidro e guardado a  $4^\circ\text{C}$  até à análise do conteúdo em mercúrio na fracção dissolvida. Todas as experiências foram realizadas em triplicado, tendo sido feitos ensaios em branco, em condições experimentais iguais às descritas, mas sem a presença de partículas. Na Figura 2.2.3. é representado de forma esquemática o procedimento experimental utilizado para realizar os ensaios de adsorção de mercúrio em amostras recolhidas na Ria.

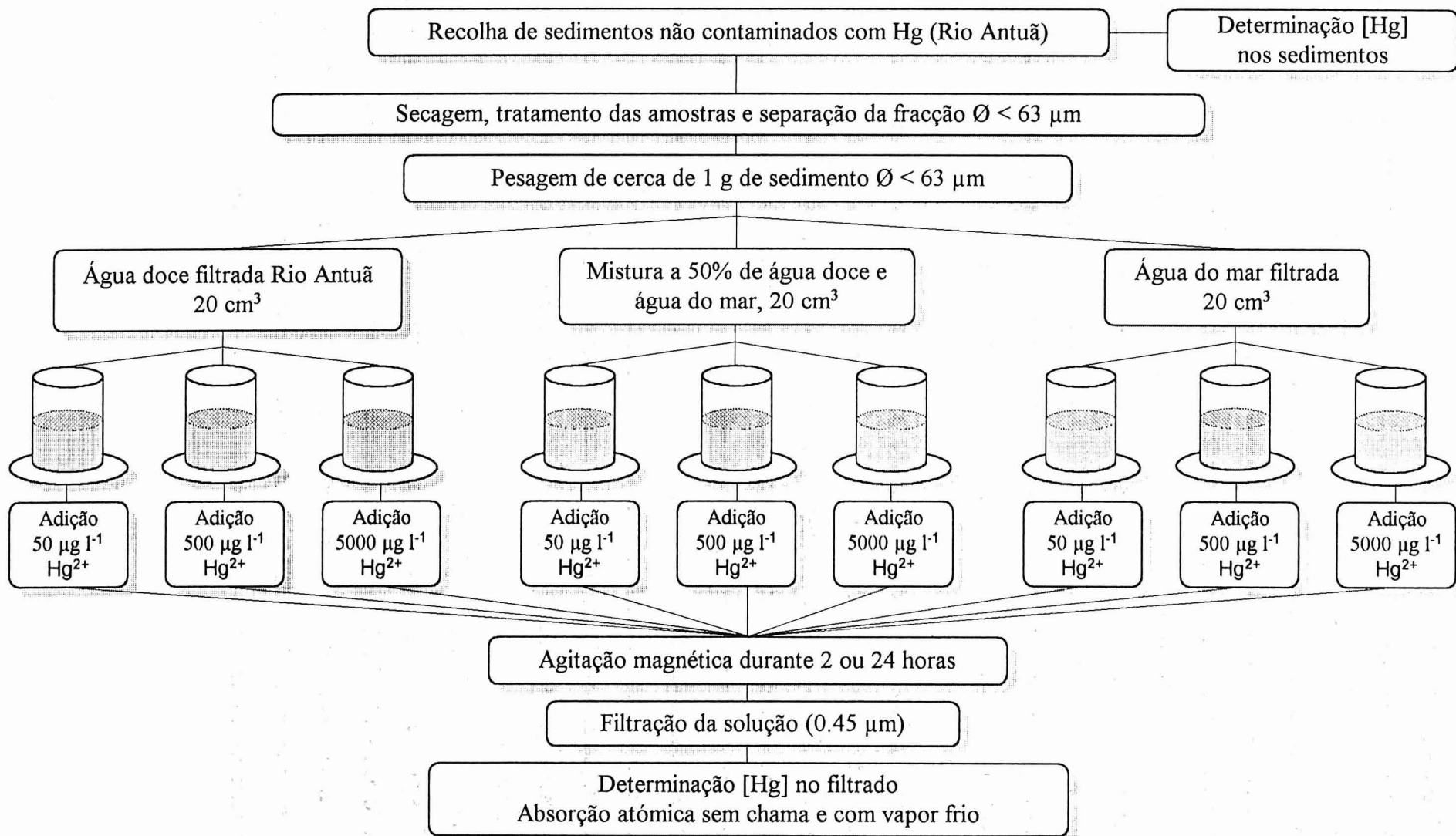


Figura 2.2.3. - Diagrama do procedimento utilizado nos ensaios de adsorção de mercúrio em amostras recolhidas na Ria de Aveiro.

## 2.2.8. CONTROLO DA QUALIDADE DOS RESULTADOS DAS DETERMINAÇÕES DE MERCÚRIO

O controlo da qualidade analítica dos resultados de concentração de mercúrio na fracção dissolvida, associado à matéria particulada em suspensão e nos sedimentos, foi efectuado através da avaliação da variabilidade obtida em condições experimentais diversas. Seguidamente são apresentados, de forma resumida, os resultados de alguns dos ensaios realizados durante a execução do trabalho laboratorial, relativamente às concentrações de mercúrio.

A comparação das grandezas determinadas em diferentes condições experimentais nos ensaios que seguidamente se apresentam, foi feita usando o programa SigmaStat para Windows e o teste “Wilcoxon signed rank test” (Fox *et al.*, 1994); o teste avalia a diferença entre os dois grupos de valores que estão a ser comparados e estabelece se esta é estatisticamente significativa ou não, para um nível de confiança estabelecido de 95%.

A maior parte dos resultados apresentados nas tabelas anteriores e nas que se seguem, os valores correspondem a medianas e amplitudes e não a médias e desvios padrão; a opção por parâmetros estatísticos não paramétricos relaciona-se com o facto de quase sempre as análises terem sido efectuadas em triplicado e com três valores se obterem distribuições que se verificaram não ser quase nunca normais (Fox *et al.*, 1994).

Os valores de percentagem para os coeficientes de variação apresentados ao longo deste trabalho correspondem ao quociente entre o desvio padrão e a média do conjunto de resultados.

- A determinação da concentração de mercúrio na fracção dissolvida foi, para todas as amostras, efectuada no dia seguinte ou pelo menos três dias após a recolha das amostras de água. Foi, contudo, avaliada a influência no valor de concentração de mercúrio dissolvido, da preservação das amostras de água filtradas durante cerca de um mês, após acidificação a  $\text{pH} < 2$  e refrigeração; esta avaliação foi feita para as amostras recolhidas em 10 e 31 de Março de 1993. Na Tabela 2.2.6. encontram-se os valores de concentração de mercúrio na fracção dissolvida determinados nestas amostras, respectivamente ao fim de 2 e 33 dias e de 3 e 30 dias após a recolha.



Tabela 2.2.6. - Concentração de mercúrio dissolvido ( $\text{ng l}^{-1}$ ) em amostras de água recolhidas no Esteiro de Estarreja em Março de 1993, para dois intervalos de tempo entre a amostragem e a análise.

Referência da amostra	[Hg] dissolvido ( $\text{ng l}^{-1}$ )	
	t = 2 ou 3 dias	t = 30 ou 33 dias
10 Março 93 - E <sub>1</sub> (300 m)	4900 ± 290	4700 ± 320
10 Março 93 - E <sub>2</sub> (1150 m)	1400 ± 110	1300 ± 130
31 Março 93 - E <sub>2</sub> (1150 m)	3300 ± 180	3100 ± 150
31 Março 93 - E <sub>3</sub> (1900 m)	1000 ± 80	1050 ± 110
31 Março 93 - E <sub>4</sub> (2330 m)	900 ± 80	780 ± 120

Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

A comparação dos resultados da Tabela 2.2.6. permite concluir que a preservação das amostras de água recolhidas no Esteiro de Estarreja, durante períodos de cerca de um mês, não afecta significativamente o valor de concentração de mercúrio determinado na fracção dissolvida. Outros trabalhos referem resultados semelhantes para amostras de água em que a concentração de mercúrio dissolvido foi determinada imediatamente após a recolha ou após uma semana de preservação (Lindqvist *et al.*, 1984). Nas amostras cujos valores de concentração do metal dissolvido eram inferiores ao limite de detecção, verificou-se que na determinação efectuada ao fim de aproximadamente um mês, se obtinham igualmente valores inferiores ao limite de detecção. De realçar que os valores de concentração determinados ao fim de um mês são quase sempre inferiores aos mesmos ao fim de dias; este facto pode indicar a perda de algum mercúrio da solução com o tempo, durante a preservação das amostras.

- Nas amostras de água recolhidas em 31 de Março de 1993, foi determinada a concentração de mercúrio dissolvido em sub-amostras das mesmas amostras, para avaliar a precisão do método de análise usado. Na Tabela 2.2.7. encontram-se registados os valores de concentração de mercúrio dissolvido, determinados em três amostras de água, em que foi efectuada a análise de quatro sub-amostras para cada uma.

O valor de amplitude não excedeu em nenhum caso 10% do valor mediano das determinações efectuadas na mesma amostra e o coeficiente de variação máximo foi de apenas 4% (valor mínimo de 2.5%), o que indica que o método utilizado tem boa precisão. Este tipo de controlo da qualidade dos resultados das determinações da concentração de

mercúrio dissolvido, foi efectuado por diversas vezes ao longo de todo o trabalho de análise, tendo sido sempre encontrados valores da mesma ordem de grandeza.

Tabela 2.2.7. - Concentração de mercúrio dissolvido ( $\text{ng l}^{-1}$ ) em quatro sub-amostras de amostras de água recolhidas no Esteiro de Estarreja.

Referência da amostra	[Hg] dissolvido ( $\text{ng l}^{-1}$ )	[Hg] mediana	Amplitude
31 Março 93 - E <sub>2</sub> (1150 m)	3210	3300	180
31 Março 93 - E <sub>2</sub> (1150 m)	3350		
31 Março 93 - E <sub>2</sub> (1150 m)	3390		
31 Março 93 - E <sub>2</sub> (1150 m)	3250		
31 Março 93 - E <sub>3</sub> (1900 m)	1050	1000	80
31 Março 93 - E <sub>3</sub> (1900 m)	1010		
31 Março 93 - E <sub>3</sub> (1900 m)	990		
31 Março 93 - E <sub>3</sub> (1900 m)	970		
31 Março 93 - E <sub>4</sub> (2330 m)	890	900	80
31 Março 93 - E <sub>4</sub> (2330 m)	890		
31 Março 93 - E <sub>4</sub> (2330 m)	910		
31 Março 93 - E <sub>4</sub> (2330 m)	970		

- Na determinação das concentrações de mercúrio total nas amostras de sedimento, um dos factores cuja influência se pretendeu avaliar, foi o da variação da massa de sedimento usada na digestão ácida. A Tabela 2.2.8. apresenta os valores de massa dos sedimentos e as respectivas concentrações de mercúrio, determinadas em triplicados da mesma amostra.

Tabela 2.2.8. - Massa de sedimento e respectivas concentrações de mercúrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos triplicados de duas amostras analisadas.

Referência da amostra	Massa sedimento (g)	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] mediana	Amplitude
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	0.5347	276	276	4
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	0.4839	274		
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	0.5571	278		
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	2.5274	276	278	5
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	2.7218	278		
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	2.4916	281		
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	0.6395	55	54	2
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	0.7238	53		
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	0.6685	54		
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	3.8591	54	56	5
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	3.6194	56		
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	3.6675	59		

A comparação dos valores obtidos para a mesma amostra de sedimento, permite concluir que a variação na massa de sedimento (de aproximadamente 2 ou 2.5 g) não afecta, de forma significativa, os valores de concentração de mercúrio total obtidos para o sedimento.

- A avaliação da precisão das análises de mercúrio total nos sedimentos, foi efectuada através da determinação das concentrações do metal em sub-amostras da mesma amostra de solução de extracção dos sedimentos. Esta avaliação foi efectuada regularmente ao longo do trabalho experimental, apresentando-se na Tabela 2.2.9. alguns exemplos dos valores obtidos.

*Tabela 2.2.9. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinadas em sub-amostras de uma mesma amostra de sedimento.*

Referência da amostra	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] mediana	Amplitude
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	279	278	3
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	276		
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	278		
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	277		
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	55	55	2
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	54		
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	55		
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	56		

O coeficiente de variação é, no primeiro exemplo, apenas de 0.5% e no segundo de 1.5%, o que evidencia que se consegue obter uma boa precisão na determinação das concentrações de mercúrio nos sedimentos.

- Avaliou-se também a influência da preservação, por congelamento dos sedimentos, no valor de concentração total de mercúrio. Algumas amostras de sedimentos superficiais recolhidas em Abril de 1994 foram, logo após chegarem ao laboratório, congeladas durante cerca de seis meses. Ao fim desse tempo, os sedimentos foram descongelados à temperatura ambiente e sobre estas amostras efectou-se o mesmo procedimento experimental. Na Tabela 2.2.10. apresentam-se os valores de concentração total de mercúrio, determinados nos sedimentos em amostras que foram ou não preservadas.

Tabela 2.2.10. - Concentração de mercúrio total nos sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinadas logo após a sua recolha e tratamento ou após seis meses de congelação.

Referência da amostra	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
	Análise logo após recolha e tratamento	Análise após seis meses de congelação
Esteiro - E <sub>2</sub>	246 ± 6	250 ± 16
Laranjo - S <sub>1</sub>	27 ± 1.8	26 ± 1.9
Laranjo - S <sub>7</sub>	3.9 ± 0.1	3.7 ± 0.2
Laranjo - S <sub>8</sub>	5.7 ± 0.2	5.7 ± 0.3
Chegado - S <sub>12</sub>	2.3 ± 0.07	2.3 ± 0.08
Bico - S <sub>13</sub>	0.32 ± 0.02	0.38 ± 0.02

Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

A comparação dos valores indica que a congelação, durante seis meses, das amostras de sedimento, não alterou significativamente o valor de concentração total de mercúrio determinado. O congelamento poderá ser considerado um método adequado de preservação das amostras de sedimento da Ria de Aveiro.

- Outro aspecto avaliado, foi a precisão do sinal de absorvância dos padrões de mercúrio ao longo do mesmo período de análise das amostras. Desta forma, em cada dia em que foram feitas determinações de mercúrio, o mesmo padrão foi analisado diversas vezes (pelo menos sempre três). Na Tabela 2.2.11. apresenta-se o exemplo de um dia de determinações de mercúrio dissolvido, em que as soluções padrão do metal foram analisadas quatro vezes.

Tabela 2.2.11. - Concentração de mercúrio ( $\text{ng l}^{-1}$ ) em soluções padrão e respectivas alturas máximas do pico de absorvância correspondentes à análise, em quadruplicado, de cada uma das soluções.

[Hg] solução padrão ( $\text{ng l}^{-1}$ )	Altura máxima pico absorvância (mm)	Altura pico mediana (mm)	Amplitude
200	25.5	25.3	1.5
200	26.0		
200	24.5		
200	25.0		
600	66.0	66.3	2.0
600	66.5		
600	65.0		
600	67.0		
1000	109.0	107.6	2.0
1000	107.2		
1000	108.0		
1000	107.0		

Os valores máximos de altura do pico de absorvância determinados no mesmo dia, na mesma solução padrão de mercúrio, são semelhantes ao longo do período de tempo em que decorre a análise, o que indica boa precisão do método analítico de determinação da concentração de mercúrio; o coeficiente de variação máximo, obtido para a solução padrão de 200 ng l<sup>-1</sup>, foi de 2.6% e o mínimo de 0.8%, para a solução padrão de 1000 ng l<sup>-1</sup>. Contudo, para conseguir esta precisão é necessário refrigerar a solução padrão a partir da qual se obtém os padrões, durante o período de tempo em que decorre a análise ou preparar nova solução padrão a intervalos de tempo de cerca de duas horas. Durante a realização deste trabalho, nos dias em que foram efectuadas determinações de mercúrio, foram sempre feitas análises, pelo menos em triplicado, das soluções padrão usadas para construir a curva de calibração.

- Uma das interferências possíveis, que pode afectar os valores de concentração de mercúrio determinados usando o sistema de amálgama em fio de ouro, é a existência de cloretos na amostra (Puk and Weber, 1994), ou seja, as amostras com maiores valores de salinidade podem estar sujeitas a interferências na sua análise. Para avaliar se tal ocorria ou não neste sistema de análise, foram comparadas as alturas máximas de picos de absorvância, de soluções padrão preparadas em água destilada e HNO<sub>3</sub> 1.5% (v/v) e em água do mar filtrada e HNO<sub>3</sub> também a 1.5%. Na Tabela 2.2.12. encontram-se os valores medianos e respectivas amplitudes para a altura do pico de absorvância de soluções padrão de mercúrio de igual concentração, preparadas em águas de diferente força iónica.

*Tabela 2.2.12. - Alturas máximas do pico de absorvância (mm) de soluções padrão de mercúrio, preparadas em água destilada e em água do mar.*

[Hg] padrão (ng l <sup>-1</sup> )	Altura máxima pico absorvância (mm)	
	Água destilada	Água do mar
200	24.4 ± 1.0	24.2 ± 1.5
400	43.4 ± 2.0	43.5 ± 2.0
600	65.3 ± 2.0	65.5 ± 1.0
800	85.3 ± 1.5	85.1 ± 3.0
1000	106.4 ± 3.0	106.6 ± 2.0

*Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.*

A comparação dos valores das alturas máximas dos picos de absorvância de soluções padrão de igual concentração de mercúrio, preparadas em água destilada ou em água do mar, indica que os valores não são estatisticamente diferentes e, portanto, a análise de

mercúrio em amostras com elevada salinidade, não deve ser influenciada pelo tipo de interferência citado.

- Ensaio de recuperação - Foram realizados ensaios de recuperação de mercúrio em algumas amostras de sedimento, recolhidas no Esteiro de Estarreja, em Março de 1993. O objectivo é avaliar a interferência da matriz na digestão e análise das amostras. Para isso, adicionaram-se alíquotas conhecidas de mercúrio às amostras de sedimento seleccionadas e procedeu-se à determinação da concentração em triplicados sem qualquer adição de padrão e em triplicados em que se tinha adicionado um dado volume de solução padrão de mercúrio. Com base no valor de concentração média de mercúrio nas amostras sem adição e na massa de mercúrio adicionada, foi calculado o valor teórico de mercúrio esperado. Por diferença entre a massa de mercúrio efectivamente determinada na amostra com adição de padrão e o valor teórico, calculou-se a fracção de padrão adicionado que foi recuperado. Na Tabela 2.2.13. encontram-se os valores da percentagem de recuperação de mercúrio, nas amostras de sedimento analisadas.

Tabela 2.2.13. - Percentagem de recuperação de mercúrio em amostras de sedimento.

Referência da amostra	Massa média teórica de Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Massa média presente de Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% recuperação
Esteiro - E <sub>1</sub> / Março 93	352	310	88
Esteiro - E <sub>2</sub> / Março 93	615	645	105
Esteiro - E <sub>3</sub> / Março 93	316	295	93
Esteiro - E <sub>4</sub> / Março 93	217	219	101
Esteiro - E <sub>5</sub> / Março 93	72	67	93

A percentagem de recuperação de mercúrio nas amostras adicionadas de padrão variou entre 88 e 105%. A gama de variação da percentagem de recuperação do metal dos sedimentos indica que quase todo o mercúrio adicionado é determinado e uma vez que a comparação dos valores teóricos com os determinados para a concentração de mercúrio nas amostras adicionadas de padrão não indica que estes são estatisticamente diferentes, pode considerar-se que se pode desprezar a interferência da matriz no método de digestão e análise do metal.

### 2.2.8.1. Curvas de calibração para o mercúrio

Os valores obtidos para a ordenada na origem e declive das curvas de calibração de mercúrio, os respectivos intervalos de confiança e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 2.2.14., para os dois métodos de análise do mercúrio utilizados; apenas se apresentam valores para alguns dos dias em que se efectuaram determinações da concentração do metal.

Tabela 2.2.14. - Declive, ordenada na origem e coeficientes de correlação das curvas de calibração efectuadas em diferentes dias de análise, para dois métodos de determinação da concentração de mercúrio.

N.º da análise	Sistema sem amalgamação			Sistema com amalgamação		
	Declive	Ordenada na origem	Coefficiente correlação	Declive	Ordenada na origem	Coefficiente correlação
1	14.6 ± 0.4	3.2 ± 2.4	0.9999	143 ± 4	2.4 ± 2.5	0.9999
2	11.6 ± 0.6	3.3 ± 3.7	0.9997	174 ± 9.5	2.2 ± 6.3	0.9996
3	10.7 ± 0.5	2.8 ± 5.0	0.9994	181 ± 16	5.9 ± 10.4	0.9989
4	14.1 ± 0.1	3.0 ± 0.8	1.0000	103 ± 3	3.8 ± 1.7	0.9999
5	13.8 ± 0.3	3.8 ± 1.8	0.9999	103 ± 4	3.2 ± 2.2	0.9998
6	12.6 ± 0.5	5.5 ± 2.9	0.9998	122 ± 8	1.9 ± 4.9	0.9993
7	10.5 ± 0.7	4.4 ± 3.9	0.9994	115 ± 7	4.7 ± 4.2	0.9995
8	9.4 ± 0.3	3.4 ± 2.1	0.9998	109 ± 5	3.6 ± 3	0.9997

A análise da Tabela 2.2.14. permite dizer que os valores obtidos para os intervalos de confiança da ordenada na origem e para o declive das curvas de calibração realizadas em diversos dias de análise, nem sempre englobam os valores determinados em dias diferentes, pelo que durante a realização deste trabalho e para os diferentes métodos analíticos de determinação da concentração de mercúrio, foram sempre feitas curvas de calibração (pelo menos com cinco pontos), todas as vezes que se procedeu à análise de amostras.

### 2.2.8.2. Materiais de referência

A exactidão e precisão do método analítico utilizado para determinar a concentração de mercúrio na fracção dissolvida, foi avaliada usando um material de referência, constituído por uma amostra de água, cujo conteúdo em mercúrio foi certificado. A amostra de água de referência foi adquirida no “National Institute of Standards and Technology”, tem por denominação “Mercury in Water” e por referência a designação SRM 1641c. Esta amostra de água foi analisada algumas vezes, conjuntamente com as amostras de água recolhidas no âmbito deste trabalho. O valor de concentração de mercúrio certificado e o respectivo desvio padrão é  $1.47 \pm 0.02 \text{ mg l}^{-1}$ . Na Tabela 2.2.15., são apresentados os valores médios de

concentração de mercúrio dissolvido determinados na amostra de água de referência e os respectivos desvios padrão.

Tabela 2.2.15. - Concentrações médias de mercúrio dissolvido ( $\text{mg l}^{-1}$ ) e respectivos desvios padrão determinados na amostra de água de referência.

N.º do ensaio	N.º de determinações	[Hg] dissolvido ( $\text{mg l}^{-1}$ )
1	6	$1.24 \pm 0.01$
2	8	$1.27 \pm 0.02$
3	5	$1.28 \pm 0.03$
4	6	$1.28 \pm 0.02$

A comparação dos valores dos desvios padrão obtidos por análise da água de referência com o valor certificado, usando o teste F (Caulcutt and Boddy, 1983), indica que a precisão das análises efectuadas é sempre estatisticamente semelhante à dos ensaios de certificação, para um nível de confiança de 95%. Para os valores médios de concentração de mercúrio obtidos para a água de referência, a comparação com o valor certificado, indica que a concentração de mercúrio dissolvido determinada na amostra de referência corresponde, em média, a 86% (coeficiente de variação de 1.5%) do valor certificado; desta forma, as concentrações de mercúrio dissolvido estão afectadas por um erro relativo médio de 14%. A diferença sistemática existente entre o valor de concentração de mercúrio certificado e o valor determinado na amostra de água de referência relaciona-se com o método usado na análise do mercúrio na fracção dissolvida; este permite determinar as formas reactivas ou lábeis do metal, incluindo estas os complexos inorgânicos de mercúrio dissolvido, tais como clorocomplexos e hidrocomplexos, os complexos orgânicos lábeis e as espécies lábeis de mercúrio particulado coloidal (Mason *et al.*, 1994).

Para avaliar a exactidão e a precisão do método de determinação do mercúrio e dos outros metais na fracção particulada, foi analisado um material de referência de sedimentos estuarinos. A análise deste material, com conteúdo de mercúrio certificado, assim como o conteúdo de cobre, níquel e zinco, permitiu avaliar a eficiência do método de extracção usado nas amostras da Ria. Na tabela 2.2.16. são apresentados os valores certificados de concentração dos metais no material de referência de sedimento. Este material foi certificado pelo “Community Bureau of Reference (BCR)”. A amostra tem a referência CRM 277, denomina-se “Trace Elements in Estuarine Sediment”, foi obtida comercialmente na



“Commission of the European Communities” (Griepink and Muntau, 1988). O material de referência de sedimento foi analisado de acordo com o mesmo procedimento experimental utilizado nas amostras de matéria particulada recolhidas na Ria e conjuntamente com algumas séries de análises destas amostras, digerindo-se cerca de 1 g de material.

Tabela 2.2.16. - *Concentração total dos metais ( $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso seco) no material de referência de sedimentos estuarinos CRM 277 e respectivos desvios padrão.*

Elemento	Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Mercúrio (Hg)	$1.77 \pm 0.03$
Cobre (Cu)	$101.7 \pm 0.8$
Zinco (Zn)	$547 \pm 6.1$
Níquel (Ni)	$43.4 \pm 0.8$

A Tabela 2.2.17. sumaria os valores de concentração de mercúrio total obtidos nas diversas vezes em que foi analisado o material de referência de sedimentos. Os valores apresentados, foram corrigidos tendo em conta a percentagem de humidade do material de referência e, portanto, são também expressos em termos de peso seco de sedimento.

Tabela 2.2.17. - *Concentrações médias de mercúrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos de referência e respectivos desvios padrão.*

N.º do ensaio	N.º de determinações	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1	6	$1.59 \pm 0.03$
2	4	$1.66 \pm 0.04$
3	8	$1.69 \pm 0.04$
4	4	$1.65 \pm 0.04$
5	6	$1.62 \pm 0.04$
6	6	$1.60 \pm 0.04$
7	6	$1.67 \pm 0.03$
8	4	$1.66 \pm 0.03$
9	4	$1.62 \pm 0.04$
10	6	$1.68 \pm 0.03$
11	4	$1.67 \pm 0.04$
12	6	$1.71 \pm 0.04$
13	6	$1.69 \pm 0.04$
14	6	$1.68 \pm 0.04$

Na Figura 2.2.4. pode observar-se a variação da quantidade de mercúrio extraída do sedimento de referência nos diferentes ensaios efectuados e a correspondente percentagem de metal não extraído. A análise desta figura evidencia a pequena variabilidade existente na quantidade de metal extraído em diversos dias de análise.

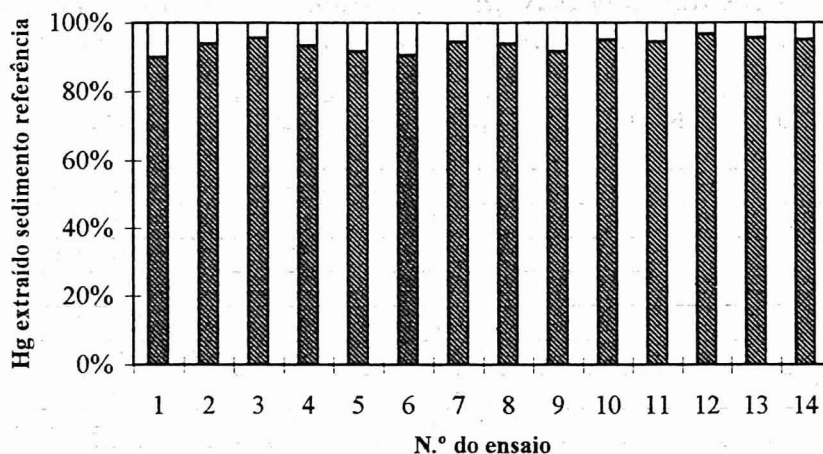


Figura 2.2.4. - Percentagem de mercúrio extraído do sedimento de referência relativamente ao valor certificado de concentração total do metal, nos diversos ensaios realizados.

A comparação dos desvios padrão obtidos por análise do material de referência com o valor certificado para este parâmetro usando o teste F (Caulcutt and Boddy, 1983), permite dizer que em nenhuma das análises os valores são estatisticamente diferentes, para um nível de confiança de 95%; estes resultados indicam uma precisão na análise do sedimento de referência significativamente semelhante à dos ensaios de certificação. Os valores de concentração determinados no âmbito deste trabalho correspondem, em média, a 93.6% (coeficiente de variação de 2.1%) do valor certificado para o mercúrio. A concentração de mercúrio certificada no material de referência corresponde à concentração total do metal na amostra de sedimento; a diferença entre os valores determinados neste trabalho e os certificados, permite admitir que o procedimento analítico adoptado para a extracção do mercúrio, dá o metal total existente nas amostras de sedimento da Ria, com um erro relativo médio de 6.4%.

A Tabela 2.2.18. apresenta os valores médios e respectivos desvios padrão, para a concentração de cobre, zinco e níquel determinadas no laboratório na amostra de sedimentos estuarinos de referência (expressos relativamente ao peso seco).

A comparação dos desvios padrão obtidos nas diversas análises do material de referência de sedimentos para os metais mencionados com o respectivo valor certificado, permite dizer que os valores são sempre estatisticamente iguais, para um nível de confiança de 95%, o que representa uma precisão nas análises efectuadas semelhante à dos ensaios de certificação. A comparação dos valores de concentração determinados na amostra de

Tabela 2.2.18. - Concentrações médias ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e respectivos desvios padrão para o cobre, zinco e níquel determinados no material de referência de sedimentos.

N.º do ensaio	N.º de determinações	[Cu] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Zn] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Ni] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1	6	73.3 ± 1.1	413 ± 7	25.4 ± 0.9
2	6	74.0 ± 1.0	423 ± 8	24.5 ± 0.8
3	4	72.4 ± 0.9	413 ± 6	24.0 ± 0.8
4	6	72.2 ± 0.8	395 ± 6	23.6 ± 0.8
5	6	73.3 ± 1.0	414 ± 8	23.4 ± 0.9
6	4	72.7 ± 0.9	408 ± 7	23.9 ± 0.7
7	6	70.9 ± 1.0	392 ± 8	24.6 ± 0.7
8	6	72.7 ± 1.1	397 ± 5	25.2 ± 0.9

sedimentos de referência para o cobre, zinco e níquel, com os valores destes mesmos metais que foram certificados, indica que apenas foi extraída uma parte do metal total existente na amostra de referência, ou seja, à excepção do caso do mercúrio, o método de extracção dos metais dos sedimentos utilizado neste trabalho, não é o mais adequado para conseguir uma eficiente digestão da amostra e libertar para a solução o cobre, o zinco e o níquel que esta contém. A utilização de um dos métodos alternativos enumerados na Tabela 1.2.1. para a extracção da fracção residual dos metais será mais eficaz para determinar o conteúdo total dos elementos mencionados nos sedimentos (uso por exemplo de HF, HClO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

O método de lexiviação utilizado é capaz de extrair, em média, 74% do zinco (coeficiente de variação de 15%), 72% do cobre (coeficiente de variação de 1.4%) e apenas 56% do níquel (coeficiente de variação de 1.3%) relativamente aos conteúdos totais destes metais presentes no sedimento de referência. Na posterior análise dos resultados obtidos para a concentração destes metais na fracção particulada, este aspecto será tido em consideração.

### 2.2.8.3. Limites de detecção

Nas várias determinações de concentração dos metais em diferentes matrizes, o limite de detecção ( $y$ ) dos métodos analíticos usados foi determinado como sendo o valor médio do sinal do branco ( $\bar{y}_b$ ), mais três vezes o desvio padrão desse mesmo sinal ( $s_b$ ):

$$y = \bar{y}_b + 3 \cdot s_b \quad (2.2.2.)$$

O limite de detecção, obtido desta forma, para as concentrações de cobre, zinco e níquel na fracção dissolvida foi, respectivamente, 0.23, 1.84 e 0.34  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Nas determinações destes metais na fracção particulada em suspensão e nos sedimentos, o limite de detecção foi de 10  $\mu\text{g l}^{-1}$ , para todos os metais analisados.

Nas determinações de mercúrio, o sinal do branco não se distingue das flutuações da linha de base no registador, mesmo para uma expansão grande do sinal e, por esse motivo, a estimativa do limite de detecção foi calculada usando os dados das curvas de calibração para o mercúrio (Caulcutt and Boddy, 1983).

Os valores obtidos para os limites de detecção dos métodos de determinação da concentração de mercúrio usados neste trabalho nos diversos dias em que se realizaram análises, encontram-se sumariados na Tabela 2.2.19.

*Tabela 2.2.19. - Limites de detecção (ng l<sup>-1</sup>) para os métodos de análise de mercúrio usados neste trabalho.*

<b>Método de análise do Hg</b>	<b>Volume de amostra</b>	<b>Gama limite de detecção (ng l<sup>-1</sup>)</b>
Sem amalgamação	10 cm <sup>3</sup>	135 - 391
Com amalgamação	10 cm <sup>3</sup>	87 - 192
Com amalgamação	50 cm <sup>3</sup>	14 - 47

## **CAPÍTULO 3**

### **DISTRIBUIÇÃO, REACTIVIDADE E TRANSPORTE DO MERCÚRIO NA RIA DE AVEIRO**

### **3. DISTRIBUIÇÃO, REACTIVIDADE E TRANSPORTE DO MERCÚRIO NA RIA DE AVEIRO**

Os resultados obtidos com o trabalho de investigação realizado no âmbito deste estudo pretendem contribuir para a avaliação da importância da contaminação da Ria de Aveiro com metais vestigiais. A informação anteriormente disponível sobre este assunto (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986; Vinhas, 1986; Hall *et al.*, 1987; Vinhas, 1987a; Vinhas, 1987b; Vinhas e Valença, 1990a; Vinhas e Valença, 1990b; Vinhas e Valença, 1991a; Vinhas e Valença, 1991b) refere-se quase sempre a teores de metais determinados em programas de monitorização da Ria, que não tinham por objectivo compreender e explicar os processos químicos, físicos ou biológicos que ocorrem no sistema estuarino que a Ria de Aveiro constitui. Com a realização deste trabalho caracterizou-se a distribuição, dispersão, reactividade e transporte de alguns metais vestigiais, numa região da Ria particularmente afectada por poluição de origem industrial. Uma ênfase especial foi atribuída ao mercúrio no que se relaciona com a discussão mais exaustiva dos resultados.

#### **3.1. AVALIAÇÃO DA REACTIVIDADE E DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO NA COLUNA DE ÁGUA DO ESTEIRO DE ESTARREJA**

##### **3.1.1. VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA DO ESTEIRO DE ESTARREJA**

Os resultados da caracterização da variação espacial e temporal, no Esteiro de Estarreja, de algumas propriedades físico-químicas da água, tais como temperatura, percentagem de saturação em oxigénio, pH, condutividade, concentração de matéria particulada em suspensão, concentração de mercúrio na fracção dissolvida e na fracção particulada em suspensão em campanhas de amostragem realizadas durante 1993 e 1994 são seguidamente apresentados.

###### **3.1.1.1. Temperatura**

A temperatura da água medida no Esteiro de Estarreja nas diversas campanhas de amostragem, variou entre 10°C e 28°C, registando-se a temperatura máxima em Julho de 1993 e a mínima em Janeiro de 1994. Ao longo do Esteiro a diferença máxima de temperatura da

água, numa campanha longitudinal, foi de 7°C, verificando-se sempre as temperaturas mais elevadas no início do Esteiro e as mais baixas no fim.

Esta última observação é devida ao facto de a maior parte das descargas de efluentes industriais ocorrer no início do Esteiro.

### 3.1.1.2. Oxigénio dissolvido

A variação da percentagem de oxigénio dissolvido na água do Esteiro de Estarreja, nas diversas campanhas realizadas em condições de preia-mar e de baixa-mar, é apresentada na Figura 3.1.1.

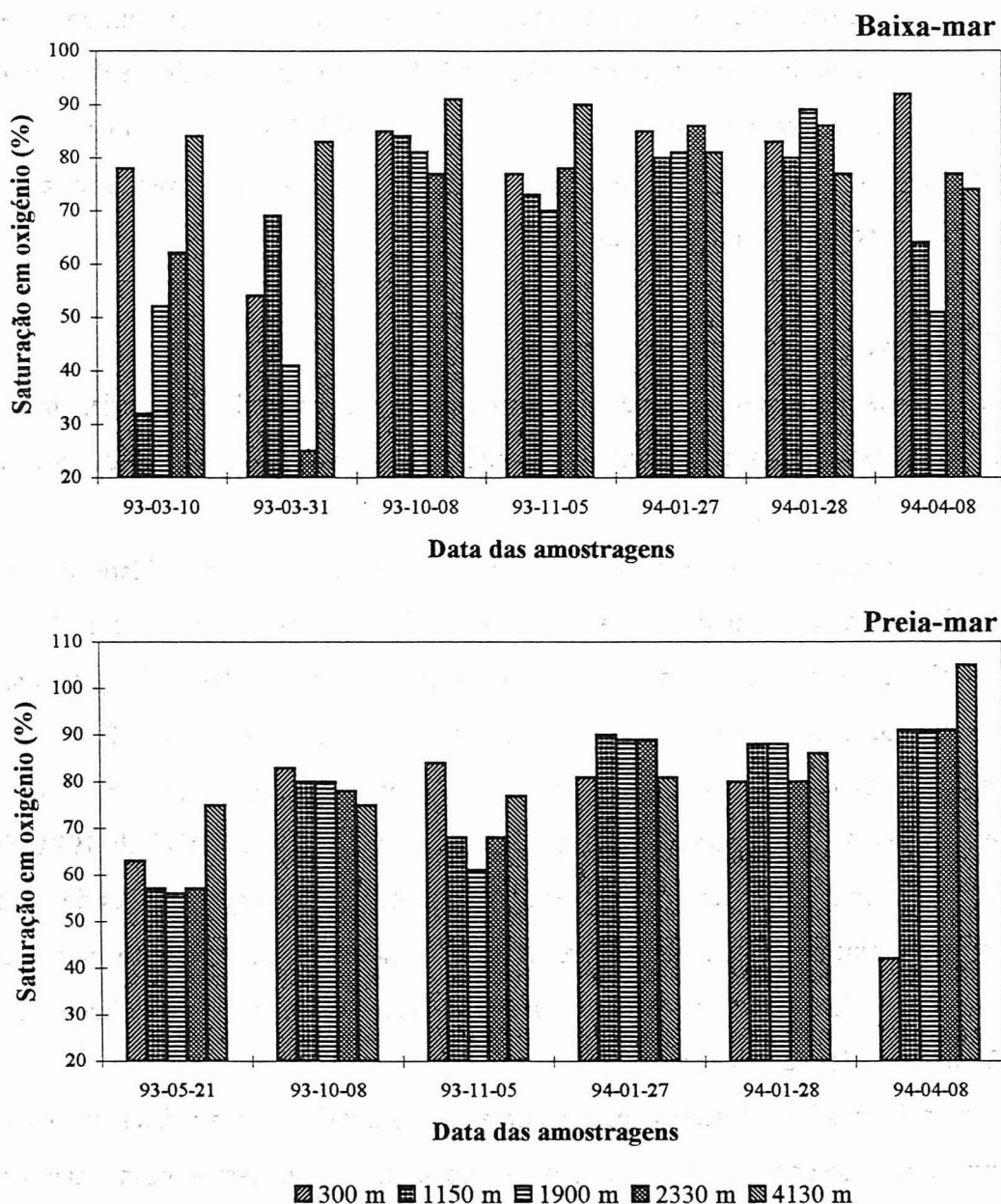


Figura 3.1.1. - Percentagem de saturação em oxigénio dissolvido no Esteiro de Estarreja em baixa-mar e preia-mar.

De uma maneira geral, a coluna de água do Esteiro pode considerar-se como tendo quantidades de oxigénio dissolvido relativamente elevadas em todos os locais de amostragem e em todas as épocas do ano, sendo o valor médio para todas as medições efectuadas de 76% (coeficiente de variação de 20%).

A diminuição na percentagem de saturação em oxigénio que se verifica em algumas campanhas de amostragem, para alguns locais, é devida à descarga esporádica de efluentes domésticos e de efluentes provenientes de matadouros, ricos em matéria orgânica (Ré *et al.*, 1991; Gabinete da Qualidade de Vida, 1993). A análise da Figura 3.1.1. não permite identificar uma variação sazonal relevante e indica que os valores de oxigénio dissolvido são, quase sempre, semelhantes em condições de preia-mar (valor médio de 78%, com um coeficiente de variação de 17%) e de baixa-mar (valor médio de 74%, com um coeficiente de variação de 22%). Nas campanhas de Primavera (Março e Maio de 1993) verifica-se que ocorre uma pequena diminuição na quantidade de oxigénio dissolvido na água, talvez devida à maior actividade de oxidação microbiológica da matéria orgânica.

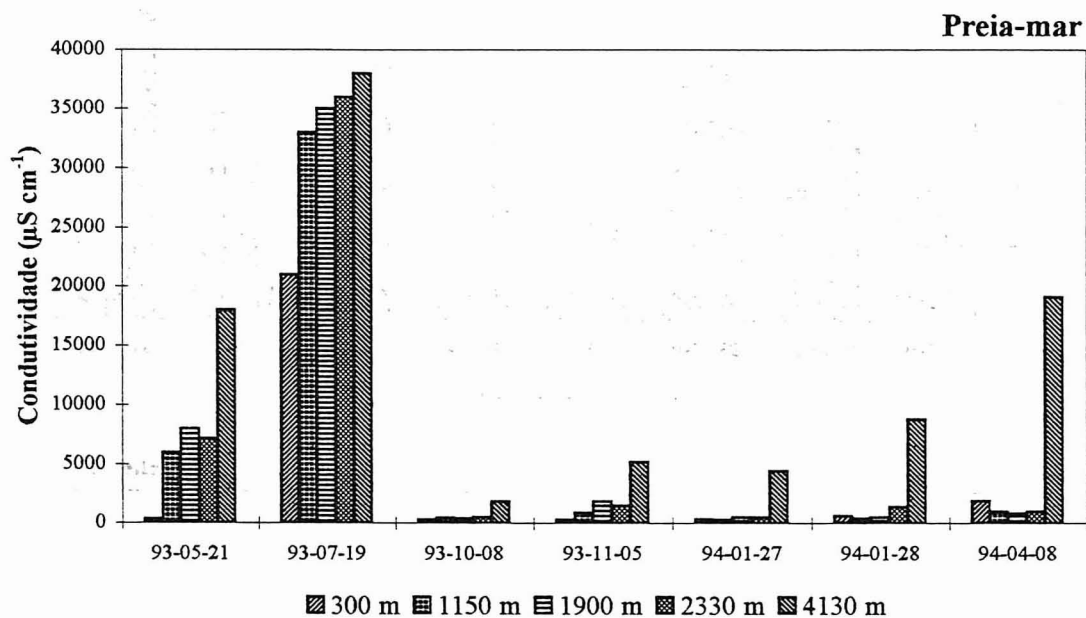
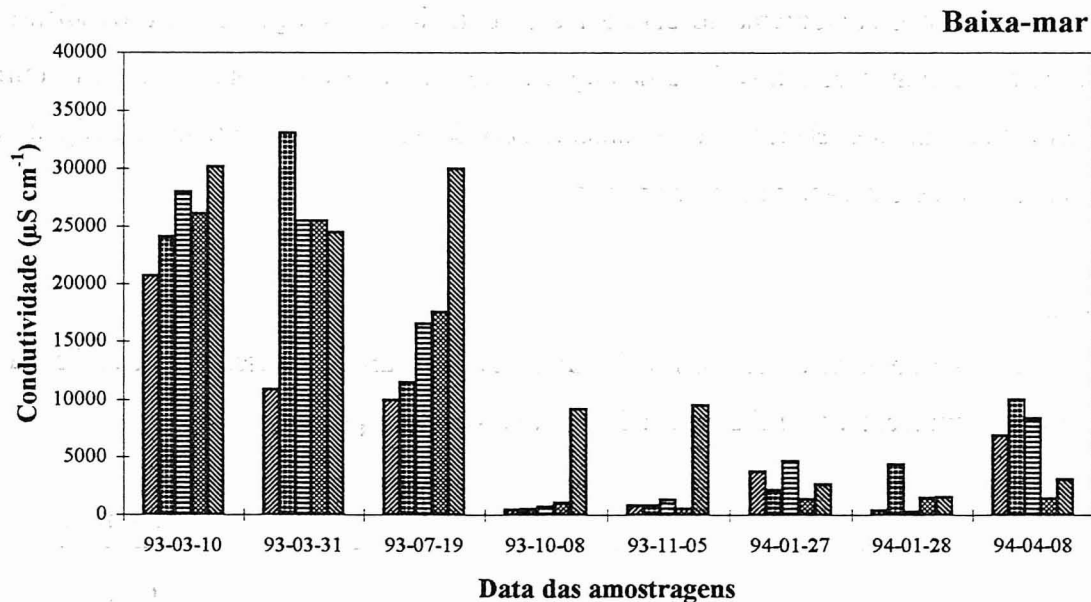
### **3.1.1.3. Condutividade**

Os valores de condutividade determinados no Esteiro de Estarreja, nas várias campanhas de amostragem realizadas em condições de preia-mar e de baixa-mar, são apresentados na Figura 3.1.2.

De uma maneira geral, pode dizer-se que os valores de condutividade da água do Esteiro de Estarreja são superiores na Primavera e Verão (valores médios de 24860 e de 24850  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente nas campanhas de Março e Julho de 1993), do que os mesmos observados no Outono e Inverno (valores médios de 1536, 2281 e de 2026  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente nas campanhas de Outubro e Novembro de 1993 e de Janeiro de 1994) (Pereira *et al.*, 1995). Os baixos valores de condutividade registados em Abril de 1994, devem-se ao facto de nessa data estarem ainda a ser descarregadas grandes quantidades de água doce no Esteiro. A diferença verificada nos valores de condutividade da água medidos nas diferentes épocas do ano, indica que durante a Primavera e Verão ocorre menor diluição e maior penetração de água do mar no canal.

Apesar de existirem diversas entradas de água no Esteiro, a sua influência nos valores de condutividade pode considerar-se pouco relevante, uma vez que para a mesma campanha de amostragem, a variação longitudinal da condutividade no canal é, quase sempre, pequena.





*Figura 3.1.2. - Condutividade da água ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) no Esteiro de Estarreja em baixa-mar e preia-mar.*

Na maior parte das campanhas de amostragem, os valores mais elevados de condutividade verificaram-se para o local situado no fim do Esteiro, principalmente em situações de preia-mar; tal facto é devido à maior influência da água do mar neste local (Pereira e Duarte, 1994).

Os valores de condutividade medidos indicam a existência de uma variação sazonal deste parâmetro no Esteiro (Pereira *et al.*, 1995). Tal verifica-se porque durante os meses de Outono e Inverno uma parte importante do caudal de água do Rio Antuã é desviada para o

Esteiro contribuindo, conjuntamente com a maior quantidade de água doce proveniente das chuvas, para diminuir a condutividade das águas que circulam no Canal e para que durante estes períodos a água sobrejacente aos sedimentos do Canal tenha características de água doce, quer em situação de baixa-mar quer de preia-mar.

### 3.1.1.4. pH

A variação do valor de pH no Esteiro de Estarreja, durante as campanhas realizadas em 1993 e 1994, é apresentada na Figura 3.1.3., para baixa-mar e preia-mar.

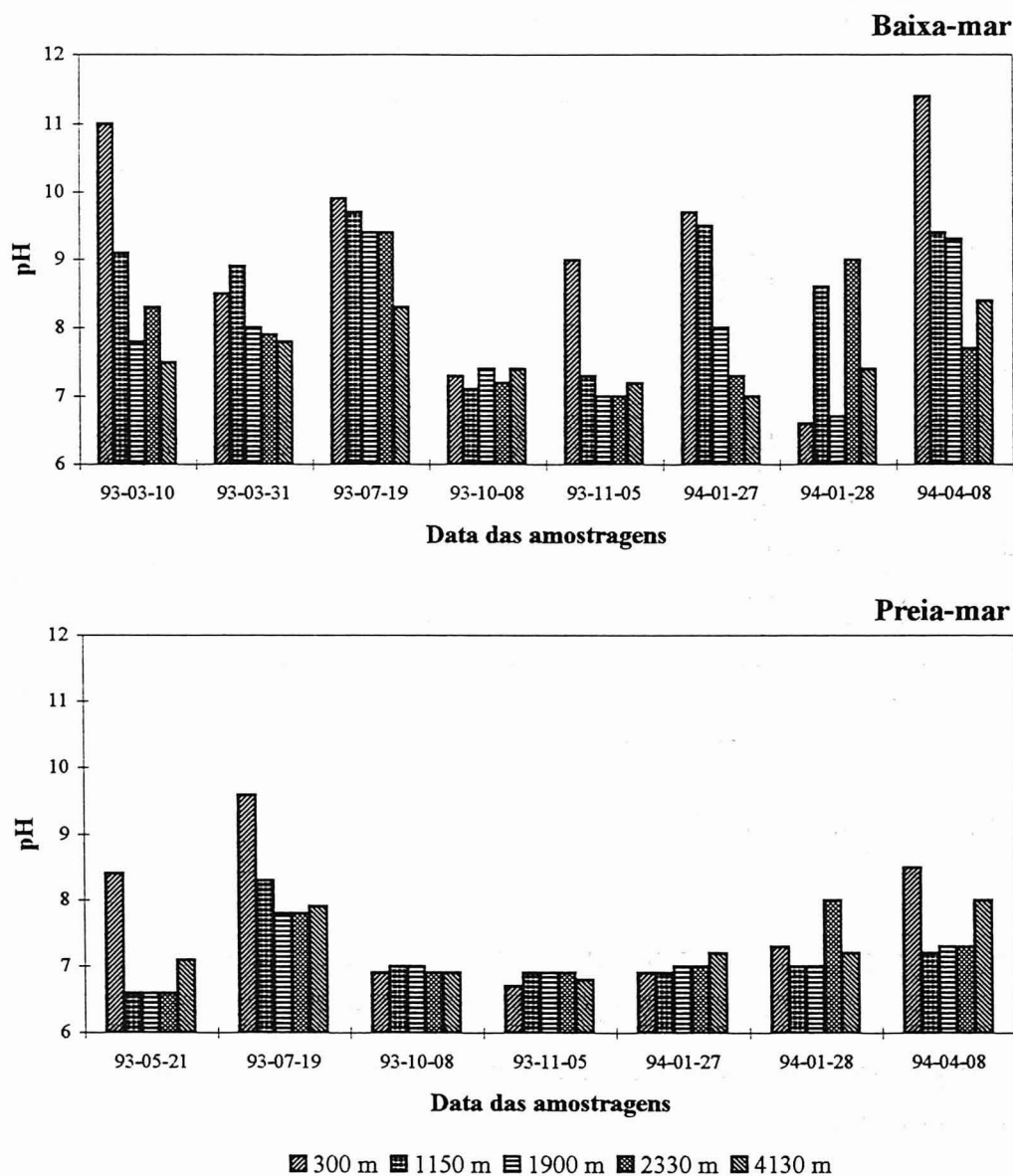


Figura 3.1.3. - Valores de pH no Esteiro de Estarreja em baixa-mar e preia-mar.

A análise da Figura 3.1.3., permite dizer que na maior parte das medições de pH efectuadas no Esteiro, durante baixa-mar, no local situado junto à descarga do efluente industrial contendo mercúrio (a 300 m do Cais), se verifica que o pH tem valores próximos de 10, diminuindo ao longo do Esteiro para valores da ordem de 7 a 8 (Pereira e Duarte, 1994; Pereira *et al.*, 1995). Valores de pH da ordem de grandeza dos medidos a 300 m do Cais do Canal não ocorrem geralmente em sistemas estuarinos e são apenas devidos à descarga pontual do efluente industrial (Pereira e Duarte, 1994) que tem frequentemente valores de pH de 10. No entanto, as características do efluente industrial contendo mercúrio, variam com a hora a que é efectuada a amostragem, em virtude da natureza cíclica do processo de descarga e das operações de limpeza que se dão na fábrica e esta variabilidade influencia directamente os valores de pH medidos no local de amostragem próximo da descarga, principalmente em situação de baixa-mar.

Em condições de baixa-mar a discrepância de valores de pH é, quase sempre, superior ao longo do Canal do que em condições de preia-mar. Os valores mais elevados de pH foram, de uma maneira geral, registados em baixa-mar, observando-se um decréscimo para a mesma data e local de amostragem, nos valores medidos em preia-mar.

Nas campanhas de 31 de Março, Outubro e Novembro de 1993, épocas do ano de maior pluviosidade e de maior quantidade de água doce entrada no Esteiro, os valores de pH dos locais de amostragem que se situam a 300 e a 1150 m decresceram para valores da ordem de 7 a 8, sendo os valores medidos mais semelhantes ao longo de todo o Canal (Pereira *et al.*, 1995). Em Julho de 1993, a ausência de chuva e da contribuição da entrada de água do Antuã, reflectiu-se nos valores elevados de pH medidos ao longo de todo o Esteiro, nas duas condições de maré. No fim do Canal, principalmente nos períodos de menor pluviosidade (por exemplo, Julho de 1993), os valores de pH são quase sempre próximos de 8, como resultado da maior influência da água do mar neste local, cujo pH tem valores da ordem de grandeza dos medidos.

### **3.1.1.5. Concentração de matéria particulada em suspensão**

Na Figura 3.1.4. está representada a variação da concentração de matéria particulada em suspensão, determinada nas campanhas de amostragem realizadas no Esteiro de Estarreja, em condições de preia-mar e baixa-mar. A concentração de matéria particulada em suspensão no Esteiro, variou entre um valor máximo de 223 mg l<sup>-1</sup> e um mínimo de 6.5 mg l<sup>-1</sup>.

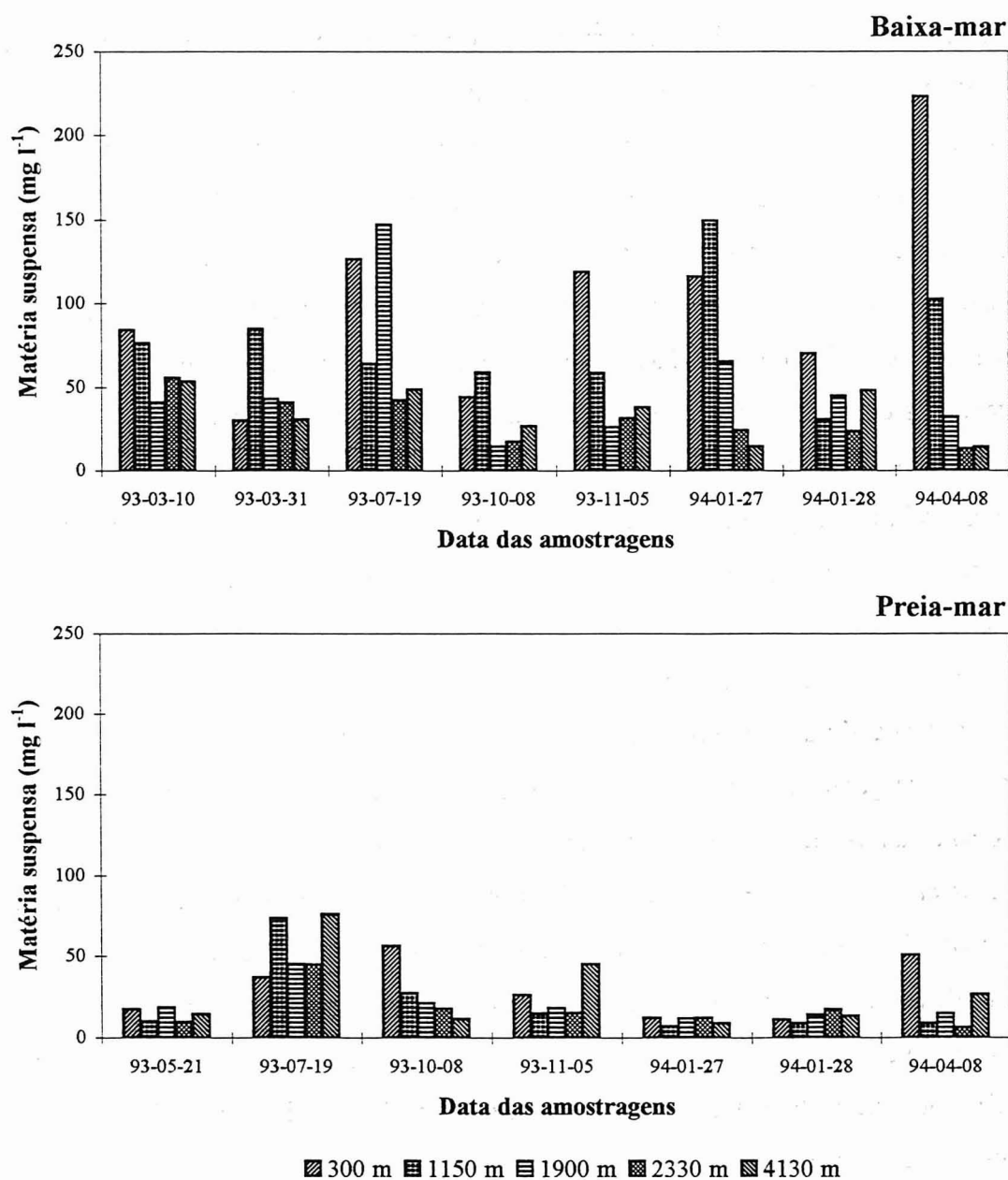


Figura 3.1.4. - Concentração de matéria particulada em suspensão ( $\text{mg l}^{-1}$ ) no Estero de Estarreja em baixa-mar e preia-mar.

De uma maneira geral, a concentração de matéria particulada em suspensão tende a diminuir ao longo do Estero, com valores médios no seu início de  $68 \text{ mg l}^{-1}$  (coeficiente de variação de 84%) e no fim de  $32 \text{ mg l}^{-1}$  (coeficiente de variação de 62%), sendo os valores mais baixos determinados, quase sempre, nos locais de amostragem situados a 2330 e a 4130 m do início do Canal (Pereira e Duarte, 1994; Pereira *et al.*, 1995).

Em situação de baixa-mar, a matéria em suspensão tem, quase sempre, valores mais elevados para todos os locais de amostragem (concentração média de matéria particulada em suspensão para todas as campanhas de amostragem de  $57 \text{ mg l}^{-1}$ , com um coeficiente de

variação de 77%), do que em condições de preia-mar (valor médio de 23 mg l<sup>-1</sup>, com um coeficiente de variação de 79%).

No Esteiro de Estarreja verificou-se nas diversas campanhas de amostragem, que a variação cíclica das correntes de maré, tem uma influência importante na concentração de partículas depositadas ou ressuspendidas e, conseqüentemente, no transporte na fracção particulada. Este tipo de influência foi também verificada em outros sistemas aquáticos (Allen *et al.*, 1980; Burton, 1982; Morris *et al.*, 1982b; Miserocchi *et al.*, 1993; Turner *et al.*, 1994) e está essencialmente associada ao facto de o movimento da água induzido pelas marés, principalmente em períodos de maior velocidade da água, provocar ressuspensão de sedimentos depositados; quando a velocidade da água diminui, podem ocorrer condições para que haja sedimentação das partículas.

A Figura 3.1.5. representa a evolução da concentração de matéria particulada em suspensão, determinada em curtos intervalos de tempo, durante dois ciclos de maré consecutivos, efectuados no Esteiro de Estarreja, em locais situados a 300 e a 1150 m do Cais, em Maio de 1993. A análise da Figura 3.1.5. permite dizer que no local mais próximo do início do Esteiro, as variações na concentração de matéria em suspensão são relativamente grandes (valor médio de 57 mg l<sup>-1</sup>, com um coeficiente de variação de 91%), devido à influência directa da descarga de água doce que ocorre no princípio do Canal e às descargas de efluentes industriais, que se dão próximas desse local; para o local situado a 1150 m do Cais, as variações no tempo da matéria em suspensão são menos relevantes (valor médio de 33 mg l<sup>-1</sup>, com um coeficiente de variação de 70%).

A análise dos valores de matéria particulada em suspensão determinados nos dois ciclos de maré consecutivos realizados no Esteiro de Estarreja em Maio de 1993 (Figura 3.1.5.), permitem avaliar quantitativamente a importância da ressuspensão de partículas sedimentadas, induzida pelas marés, para o local de amostragem situado a 1150 m do Cais do Esteiro. Os valores de matéria em suspensão determinados em situações em que a altura da coluna de água é máxima ou mínima no Canal são, em média, da ordem de 15 a 25 mg l<sup>-1</sup>, enquanto que aproximadamente três horas depois da situação anterior os valores de matéria em suspensão são, em média, da ordem de 80 a 100 mg l<sup>-1</sup>. Admitindo que a variação na concentração de matéria em suspensão é apenas devida à diferente velocidade da água em diferentes condições

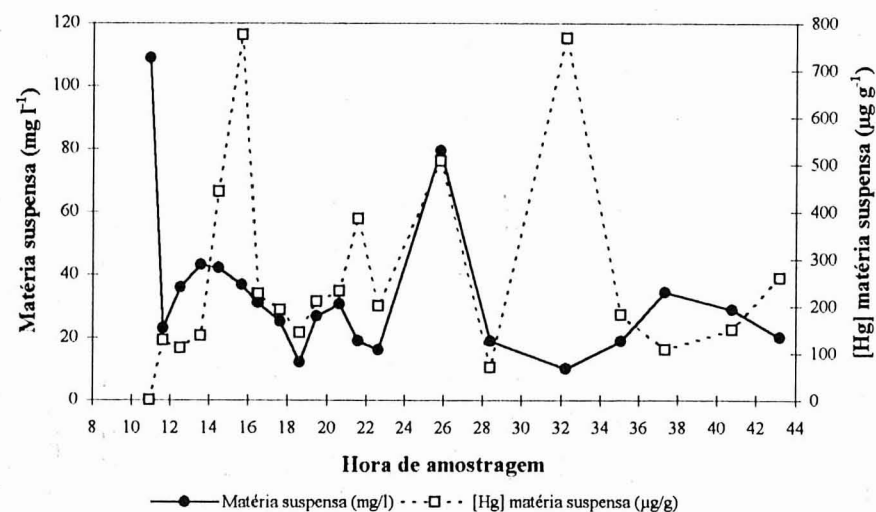
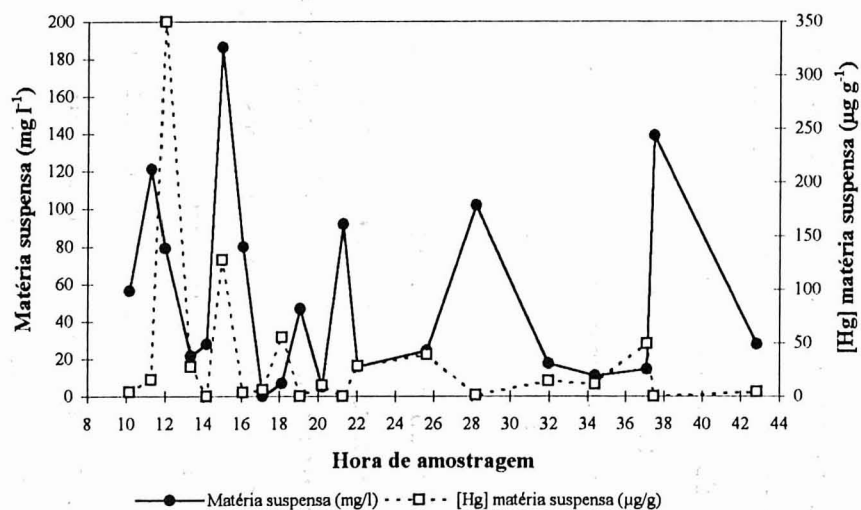
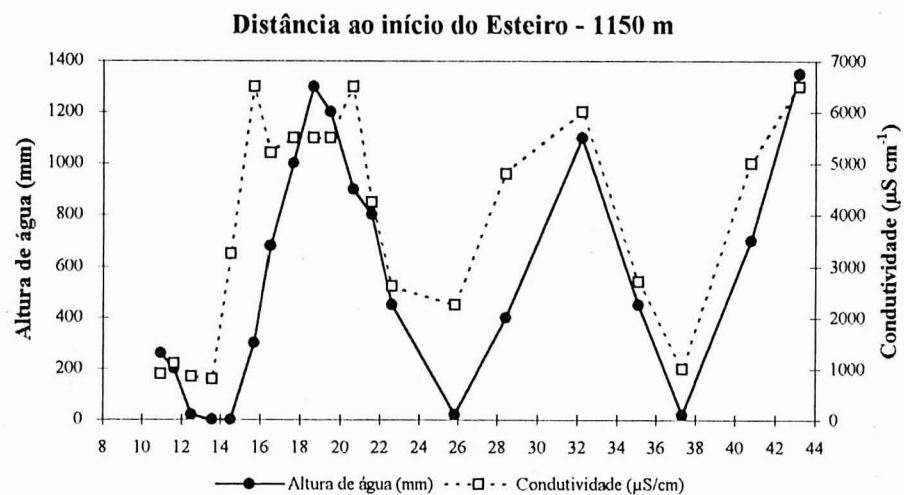
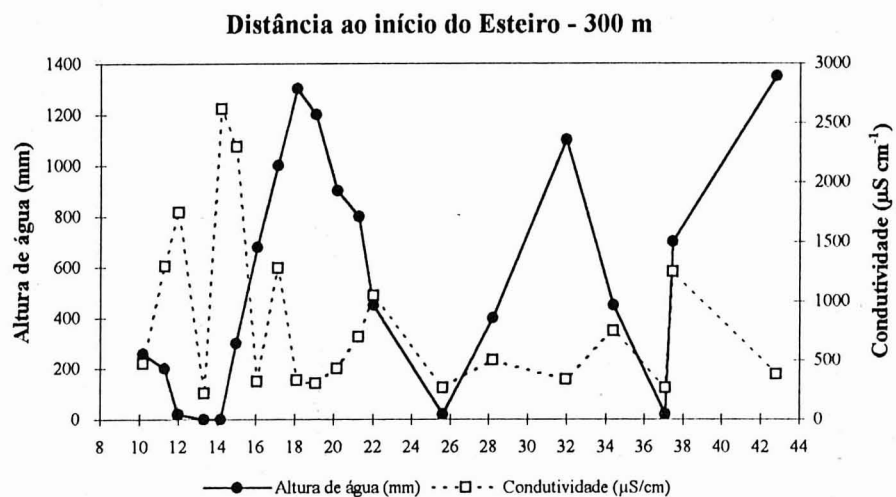


Figura 3.1.5. - Altura da água ( $\text{mm}$ ), condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), concentração de matéria particulada em suspensão ( $\text{mg l}^{-1}$ ) e concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados em Maio de 1993, em dois locais de amostragem no Esteiro de Estarreja (300 e 1150 m).

do estado da maré, no Esteiro de Estarreja a ressuspensão induzida pelas marés pode estimar-se como contribuindo para aumentar a concentração de matéria em suspensão em cerca de 80%. De referir que um valor desta ordem de grandeza pode ser estimado para todas as marés enchentes e vazantes englobadas no período de tempo em que decorreram as amostragens em Maio de 1993, o que permite de alguma forma validar o resultado apresentado. A influência da maré na concentração de matéria particulada em suspensão foi observada em diversos outros estuários (Allen *et al.*, 1980), de entre os quais se destaca o do Tejo (Vale and Sundby, 1987; Vale, 1990) e o do Sado (Vale *et al.*, 1993).

Face a um valor da ordem de 80% para o acréscimo na concentração de matéria em suspensão presente na coluna de água do Esteiro, induzido pela diferente velocidade da água no Canal, fica evidenciada a importância relevante que as marés podem ter no transporte de metais nesta fracção e pode explicar-se o facto de a análise da Figura 3.1.4., não permitir identificar uma variação sazonal relevante para a concentração de matéria em suspensão, observando-se uma tendência de variação semelhante nas diferentes campanhas de amostragem. Alguns estudos efectuados noutros sistemas estuarinos (Förstner and Wittmann, 1981; Figueres *et al.*, 1985) indicaram um decréscimo da concentração de matéria em suspensão na época de Verão, devido aos menores caudais de água descarregados, o que contribuía para uma maior deposição de partículas por acção da gravidade.

Os resultados obtidos para o Esteiro de Estarreja, durante o período em que foram efectuadas as amostragens, permitem dizer que a concentração de matéria particulada em suspensão não tem uma variação à escala sazonal, depende de forma relevante das marés, mas também das características das descargas de água que são efectuadas para o Canal.

### **3.1.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE INDUSTRIAL CONTENDO MERCÚRIO**

O efluente industrial proveniente da indústria produtora de cloro e soda cáustica é conduzido desde a unidade industrial até ao Esteiro de Estarreja, através de tubagem. No seu percurso são introduzidos efluentes de outras indústrias químicas, nomeadamente os da Quimigal (fábrica produtora de ácido nítrico, sulfato de amónio, adubos compostos, ácido sulfúrico, nitrato de amónio, mononitrobenzeno e anilina). A descarga do efluente conjunto é feita, como se referiu previamente, a cerca de 300 m do início do Esteiro de Estarreja. Em situações de baixa-mar é possível fazer a recolha directa do efluente no fim do tubo que o

transporta, antes de se verificar qualquer mistura com a água do Canal. A data de amostragem do efluente industrial coincidiu, quase sempre, com as campanhas de amostragem de águas no Esteiro; no mês de Julho de 1993, não foi feita recolha do efluente, em virtude de a indústria de cloro e soda não se encontrar em laboração. Os valores dos parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de efluente industrial recolhidas em diversas ocasiões são apresentados na Tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1. - Parâmetros físico-químicos determinados no efluente industrial contendo mercúrio em amostras recolhidas em diversas ocasiões.

Data amostragem	Temperatura água (°C)	Saturação oxigénio (%)	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	Matéria suspensa ( $\text{mg l}^{-1}$ )	[Hg] dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	[Hg] mat. susp. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
10/03/93	--	94	31000	11.0	$89 \pm 0.9$	$167 \pm 8$	$141 \pm 2$
31/03/93	21	95	10000	12.5	$204 \pm 1.1$	$61.8 \pm 1.3$	$823 \pm 5$
21/05/93	21	--	7000	11.4	$134 \pm 1.2$	$1.6 \pm 0.1$	--
05/11/93	18	91	8760	10.0	$47 \pm 0.5$	$4.0 \pm 0.1$	$3144 \pm 11$
27/01/94	16	92	6000	10.4	$103 \pm 1.2$	$24.4 \pm 0.2$	--
15/03/95	20	92	5350	9.4	$66 \pm 0.8$	$0.43 \pm 0.03$	$328 \pm 2$
15/03/95	20	90	6610	6.8	$55 \pm 0.8$	$0.51 \pm 0.02$	$235 \pm 1$
15/03/95	22	96	9650	6.1	$29 \pm 0.5$	$1.32 \pm 0.07$	$469 \pm 3$
15/03/95	22	94	8990	2.5	$19 \pm 0.4$	$2.03 \pm 0.05$	$113 \pm 1$
05/04/95	21	89	4720	7.5	$26 \pm 0.6$	$0.12 \pm 0.01$	$245 \pm 2$
05/04/95	20	90	5420	7.0	$20 \pm 0.7$	$0.11 \pm 0.02$	$97 \pm 0.9$
05/04/95	20	95	2570	7.5	$22 \pm 0.3$	$< 0.03$	$32 \pm 0.4$
05/04/95	20	93	3440	7.3	$19 \pm 0.6$	$< 0.04$	$37 \pm 0.4$
05/04/95	20	92	7540	7.1	$16 \pm 0.4$	$0.12 \pm 0.02$	$137 \pm 2$

-- valores não determinados; valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

A análise da Tabela 3.1.1. permite dizer que o efluente industrial é descarregado a temperaturas um pouco superiores à temperatura da água que circula no Esteiro; o efluente tem, geralmente, valores de pH elevados, assim como elevadas quantidades de oxigénio dissolvido e, por vezes, de concentração de matéria particulada em suspensão (Pereira *et al.*, 1995). A variabilidade de valores de pH observada no efluente (entre 2.5 e 12.5), está relacionada com o facto de o efluente cuja caracterização se apresenta, não corresponder apenas ao da indústria produtora de cloro e soda cáustica, mas ser a mistura de vários efluentes químicos industriais. A descarga deste efluente no Esteiro contribui para alterar, pelo menos durante algum tempo, algumas das características da água que circula sobre os sedimentos dos locais que lhe estão próximos (local de amostragem a 300 m), nomeadamente a temperatura e o pH, tal como se referiu nas secções 3.1.1.1. e 3.1.1.4., mas como se verificou anteriormente



a influência do efluente nos valores de pH é diluída com o aumento da distância ao local da sua descarga.

De realçar é a elevada e variável concentração de mercúrio, quer na fracção dissolvida como associado às partículas. Tal variabilidade deve ser consequência directa de uma descarga do efluente industrial cíclica, relacionada com as diversas operações envolvidas no processo de produção e de limpeza; observe-se, por exemplo, que em 10 de Março de 1993 cerca de 93% do mercúrio se encontrava na fracção dissolvida (coeficiente de distribuição  $< 1 \times 10^3 \text{ l kg}^{-1}$ ), enquanto que em Novembro de 1993, apenas 3% do mercúrio se encontrava nessa mesma fracção (coeficiente de distribuição de  $7.9 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ ) (Pereira *et al.*, 1995). Na maior parte das amostragens, o metal descarregado encontra-se associado com a matéria particulada em quantidades relevantes (quase sempre superiores a 90%). Apesar dos valores de concentração de mercúrio dissolvido determinados no efluente industrial poderem ser considerados elevados, existem publicados valores superiores para efluentes provenientes de outras indústrias de cloro e soda cáustica, onde foram determinadas concentrações da ordem de  $1.55 \text{ mg l}^{-1}$  (Shaw *et al.*, 1988).

Desde finais de Março de 1994, a entrada em funcionamento de uma estação de tratamento dos efluentes líquidos na indústria de cloro e soda cáustica de Estarreja, na qual existe uma unidade de desmercurização, contribuiu para que as concentrações de mercúrio no efluente industrial rejeitado no Esteiro de Estarreja desde essa data tivessem valores entre  $< 50 \mu\text{g l}^{-1}$  e nunca superiores a  $80 \mu\text{g l}^{-1}$  (a legislação indica como valor máximo admissível uma concentração total do elemento inferior a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  - Portaria n.º 1033/93); os valores apresentados foram cedidos pela indústria e correspondem a análises efectuadas ao efluente líquido de toda a fábrica à saída da unidade de tratamento, durante todo o ano de 1995.

Os valores de concentração de mercúrio apresentados na Tabela 3.1.1., determinados na fracção dissolvida e particulada nas amostras recolhidas em datas posteriores ao início do processo de tratamento do efluente, indicam que o metal se associa às partículas, sendo descarregado predominantemente na fracção particulada (percentagens superiores a 95%). Se for calculada a quantidade de mercúrio que é descarregada com as partículas em termos de  $\mu\text{g}$  de mercúrio rejeitado por litro de efluente, verifica-se que nas amostras recolhidas após o início do tratamento do efluente, esta quantidade é sempre inferior a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (valor máximo de  $22.2 \mu\text{g l}^{-1}$  e mínimo de  $0.73 \mu\text{g l}^{-1}$ ), ou seja, inferior ao valor limite imposto pela legislação

anteriormente referida. A comparação dos valores determinados para parâmetros como pH e sólidos suspensos nas amostras de efluente recolhidas após o início do tratamento deste, com os valores máximos admissíveis publicados no Decreto-Lei n.º 74/90, Anexo XXV, para a descarga de águas residuais (pH entre 6.5 e 8.5 e concentração de sólidos suspensos inferior a  $60 \text{ mg l}^{-1}$ ), indica que a descarga do efluente industrial no Esteiro se faz actualmente de acordo com a legislação também para estes dois parâmetros.

Valores também fornecidos pela indústria referem um caudal médio actual para o efluente descarregado no Esteiro de Estarreja da ordem de  $20 \text{ m}^3$  por hora; tendo em consideração a gama de concentrações de mercúrio referida para o efluente industrial após a entrada em funcionamento da estação de tratamento, a indústria descarrega actualmente no Esteiro uma quantidade de mercúrio inferior a 24 g por dia, que pode atingir em alguns dias 40 g, a que correspondem respectivamente quantidades inferiores a 8.7 kg e nunca superiores a cerca de 14 kg por ano.

### **3.1.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS DIVERSAS ENTRADAS DE ÁGUA QUE EXISTEM NO ESTEIRO DE ESTARREJA**

Ao longo de toda a extensão do Esteiro de Estarreja existem diversas descargas de água, que entram no Canal através de comportas ou tubagens, quase sempre de pequena dimensão. A composição destas descargas é em grande parte desconhecida, existindo registo apenas dos locais de descarga de alguns efluentes de origem industrial (Gabinete de Qualidade de Vida, 1993). As propriedades físico-químicas das águas que entram lateralmente no Esteiro, podem contribuir para alterar local e temporariamente as características das águas que circulam no Canal. Os valores dos parâmetros físico-químicos determinados em duas amostragens espaçadas no tempo, encontram-se sumariados na Tabela 3.1.2.

Da análise da Tabela 3.1.2. ressalta que a 1150 m do início do Esteiro existe uma entrada de água com uma condutividade elevada, superior várias vezes à da água que circula no Canal, sendo a temperatura desta água também superior à da água do Esteiro; a influência desta descarga nos valores de condutividade da água que circula no Canal não é muito acentuada, uma vez que na Figura 3.1.5. se verifica uma relativa concordância entre os valores de altura da água (influenciada pela maré) e o respectivo valor de condutividade, num local de amostragem que fica apenas a cerca de uma dezena de metros da entrada de água mencionada.

Tabela 3.1.2. - *Parâmetros físico-químicos determinados nas águas das diversas entradas laterais que existem no Esteiro de Estarreja.*

Data amostragem	Distância ao início do Esteiro (m)	Temperatura da água (°C)	Saturação em oxigénio (%)	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	Matéria em suspensão ( $\text{mg l}^{-1}$ )
08/10/93	0	14	87	180	7.0	24 ± 0.3
08/10/93	1150	17	96	12920	7.7	55 ± 0.5
05/11/93	0	14	89	170	6.7	49 ± 0.3
05/11/93	300	18	91	8760	10.0	47 ± 0.4
05/11/93	1150	21	75	48600	7.4	82 ± 0.6
05/11/93	1300	15	53	1920	6.1	36 ± 0.6
05/11/93	2000	15	47	2110	6.3	31 ± 0.5
05/11/93	2400	15	80	6440	6.4	20 ± 0.4
27/01/94	0	10	87	200	6.7	8 ± 0.2
27/01/94	200	10	66	920	6.6	11 ± 0.3
27/01/94	300	16	92	6000	10.4	103 ± 0.6
27/01/94	1150	21	76	115100	7.7	154 ± 0.5
27/01/94	1300	9	65	1550	6.7	9 ± 0.3
27/01/94	2000	9	57	1450	6.6	41 ± 0.5
27/01/94	2400	10	70	3600	6.5	16 ± 0.4
27/01/94	2800	11	92	1030	5.4	10 ± 0.3
27/01/94	3700	10	71	3540	7.1	12 ± 0.3

De uma maneira geral, os valores de saturação em oxigénio dissolvido das águas que entram no Esteiro são elevados, com excepção das águas que entram a 200, 1300 e 2000 m, que devem corresponder a efluentes domésticos ou a efluentes de matadouros. A água descarregada no início do Esteiro apresenta o valor mais baixo de condutividade, uma vez que corresponde a água desviada do Rio Antuã ou a água das chuvas. Os valores de pH estão dentro da gama geralmente verificada em águas naturais com excepção da entrada a 300 m, mas que corresponde à descarga do efluente industrial contendo mercúrio.

Os valores de concentração de matéria particulada em suspensão para as diversas descargas, variaram entre 8  $\text{mg l}^{-1}$  e 154  $\text{mg l}^{-1}$ ; a entrada no Esteiro de partículas que podem ter capacidade para associar a si o mercúrio, pode contribuir para alterar a distribuição do metal entre a fracção dissolvida e particulada na coluna de água. A concentração de mercúrio nas partículas que entram no Canal a diversas distâncias foi sempre inferior ao limite de detecção do método analítico usado na sua determinação (14 a 47  $\text{ng l}^{-1}$ ), o que mostra que o conteúdo de mercúrio nestas partículas é relativamente pequeno.

### 3.1.4. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO DISSOLVIDO NO ESTEIRO DE ESTARREJA

A Figura 3.1.6. apresenta as concentrações de mercúrio na fracção dissolvida, para as várias amostragens realizadas no Esteiro, em condições de preia-mar e baixa-mar. Nesta figura pode verificar-se que as concentrações de mercúrio na fracção dissolvida, variaram entre valores inferiores ao limite de detecção e  $8.2 \mu\text{g l}^{-1}$ , à excepção de um valor mais elevado de  $28 \mu\text{g l}^{-1}$ ; a mediana dos valores de concentração de mercúrio dissolvido é  $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ . A

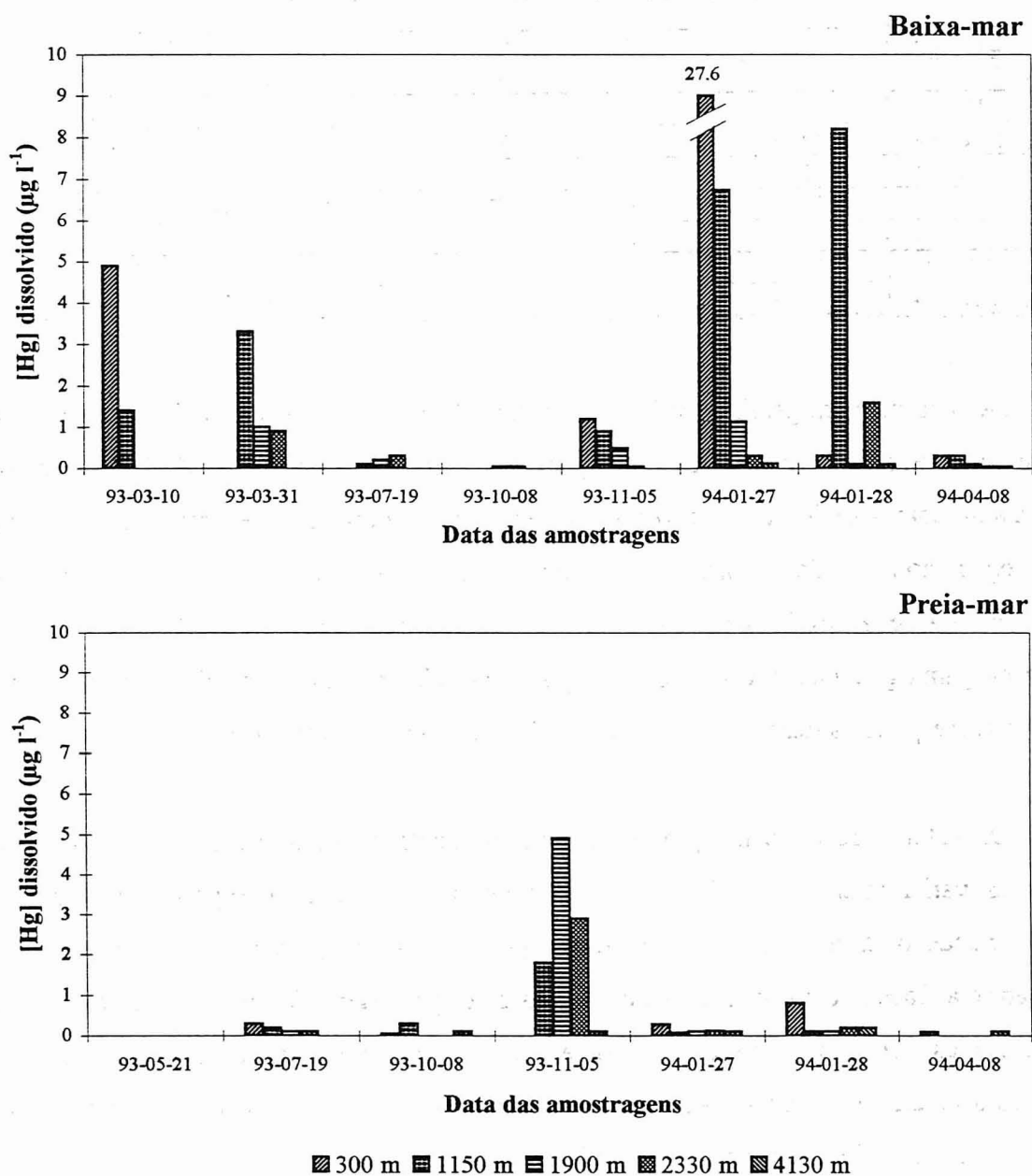


Figura 3.1.6. - Concentrações de mercúrio dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) no Esteiro de Estarreja em baixa-mar e preia-mar.

concentração de mercúrio na fracção dissolvida nem sempre foi mensurável nas condições de análise em que se realizou este trabalho; o limite de detecção do método de análise variou entre 14 e 47 ng l<sup>-1</sup>, o que significa que abaixo destes valores não foi possível quantificar a concentração do metal dissolvido. A percentagem de valores de concentração abaixo do limite de detecção é de 31%.

A análise da Figura 3.1.6. indica que as concentrações de mercúrio dissolvido apresentam valores por vezes elevados junto à descarga do efluente da indústria de cloro e soda, mas que as concentrações diminuem, de forma relevante, alguns metros após a descarga, sendo sempre mais baixas ou mesmo não quantificáveis no local de amostragem situado no fim do Esteiro. Pode assim dizer-se que a maior parte do mercúrio que é descarregado com o efluente industrial na fracção dissolvida, se associa rapidamente às partículas em suspensão ou depositadas (Saouter *et al.*, 1993). De realçar o facto de com o efluente industrial serem descarregadas também, por vezes, quantidades elevadas de partículas (204 mg l<sup>-1</sup> em 31 de Março de 1993), o que favorece a associação do metal à fracção particulada. Simultaneamente, o facto de a entrada de água proveniente do Rio Antuã, ocorrer antes mas muito perto da descarga do efluente industrial, contribui para que o mercúrio dissolvido que é descarregado no Esteiro, se possa associar com as partículas, com muito menor contaminação, provenientes do Rio Antuã.

A concentração de mercúrio na fracção dissolvida depende da situação de maré; observando-se quase sempre os valores mais elevados de concentração nas amostras recolhidas em baixa-mar, em virtude de serem menos relevantes os processos de diluição (Pereira *et al.*, 1995). Os valores de concentração de mercúrio dissolvido apresentam uma variação sazonal pouco acentuada, uma vez que estes dependem principalmente da quantidade de metal que é descarregado nesta fracção com o efluente industrial (Pereira *et al.*, 1995). Contudo, nas épocas de Outono e Inverno, quando são maiores as quantidades de água das chuvas e do Rio Antuã descarregadas no início do Esteiro, a concentração de mercúrio na fracção dissolvida é quase sempre pequena, devido aos processos de diluição (Pereira *et al.*, 1995).

A análise dos resultados da Figura 3.1.6. mostra que, alguns metros após a descarga do efluente industrial, existe já pouco mercúrio para ser transportado na fracção dissolvida; este aspecto é positivo, uma vez que o transporte de metais na fracção dissolvida é mais rápido e

nesta fracção o metal está mais disponível para ser assimilado pelos organismos vivos. Outros trabalhos também verificaram que a concentração de mercúrio dissolvido representa uma fracção muito pequena da quantidade de metal presente nas águas de um estuário (Förstner and Wittmann, 1981; Rae and Aston, 1982).

Experiências realizadas no campo, utilizando marcadores flutuantes para simular de forma aproximada o percurso do mercúrio dissolvido durante uma situação de maré vazante e maior velocidade da água, indicaram que o movimento da água induzido pela maré nas condições referidas transportava os marcadores do local de descarga do efluente industrial (situado a 300 m do Cais do Esteiro) até à entrada no Largo do Laranjo em apenas duas horas e meia, o que corresponde a menos de metade do período de uma vazante. Tendo em consideração que os marcadores flutuantes se deslocam a menor velocidade que a água, os resultados evidenciam que, se o mercúrio não se associasse rapidamente à fracção particulada, durante algumas campanhas de recolha de amostras longitudinais no Esteiro, deveria ter sido possível determinar concentrações da mesma ordem de grandeza de mercúrio dissolvido no início e no fim do Canal. Se tal se verificasse, provavelmente a dispersão do mercúrio na Ria colocaria problemas mais graves do que aqueles que se reconhecem. Nas situações de maré enchente o metal presente na coluna de água do Esteiro é retido no Canal, apesar de continuamente se movimentar, aumentando desta forma a possibilidade de interacção do metal com as diferentes fracções que constituem o sistema; estas condições podem favorecer a associação do mercúrio dissolvido com a fracção particulada, diminuindo o seu transporte na fracção dissolvida quando a maré inverte.

A avaliação da influência da salinidade na variabilidade das concentrações de mercúrio dissolvido determinadas no Esteiro de Estarreja, foi efectuada através de análise de regressão aos valores destes dois parâmetros. O relativamente pequeno número de determinações que foi possível fazer de mercúrio dissolvido, indica um comportamento não conservativo ao longo do Esteiro de Estarreja. Na Figura 3.1.7. pode verificar-se a ausência de qualquer tipo de relação sistemática entre estes dois parâmetros.

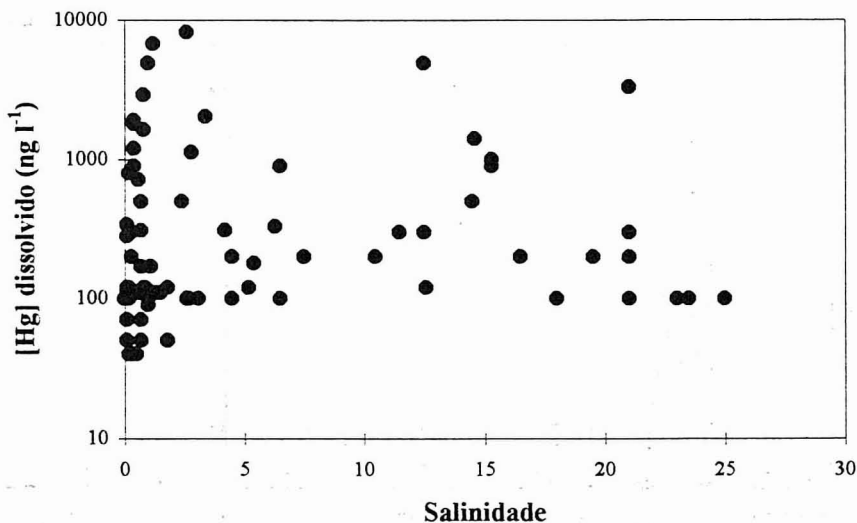


Figura 3.1.7. - Variação da concentração de mercúrio na fracção dissolvida ( $\text{ng l}^{-1}$ ) em função dos correspondentes valores de salinidade da água no Esteiro de Estarreja.

### 3.1.5. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO ASSOCIADO À MATÉRIA PARTICULADA EM SUSPENSÃO NO ESTEIRO DE ESTARREJA

A variação da concentração de mercúrio associado à fracção particulada em suspensão no Esteiro nas amostragens efectuadas, está representada na Figura 3.1.8., para preia-mar e baixa-mar. A concentração de mercúrio particulado em suspensão variou entre 1.8 e  $842 \mu\text{g g}^{-1}$ , com excepção de um valor de  $1559 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os valores mais elevados de concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão verificaram-se, quase sempre, em situações de baixa-mar, devido ao menor efeito de diluição nestas condições. A concentração de mercúrio nas partículas em suspensão não varia de uma forma sistemática ao longo do Esteiro, tal como se pode ver na Figura 3.1.8. Contudo, há uma tendência geral de diminuição da concentração de mercúrio na fracção particulada com o aumento da distância à fonte do metal, que pode ser devida à deposição das partículas, quer por acção da gravidade, quer por influência de água com maior força iónica ou devida a mistura das partículas contaminadas em suspensão, com partículas com menores conteúdos de mercúrio que vão sendo introduzidas no sistema (Figueres *et al.*, 1985).

Em geral, as concentrações de mercúrio na matéria em suspensão não diminuem de forma tão relevante em função da distância ao local de descarga do metal como as concentrações de mercúrio dissolvido, verificando-se em algumas campanhas uma relativa homogeneidade de concentrações de mercúrio na fracção particulada suspensa ao longo de

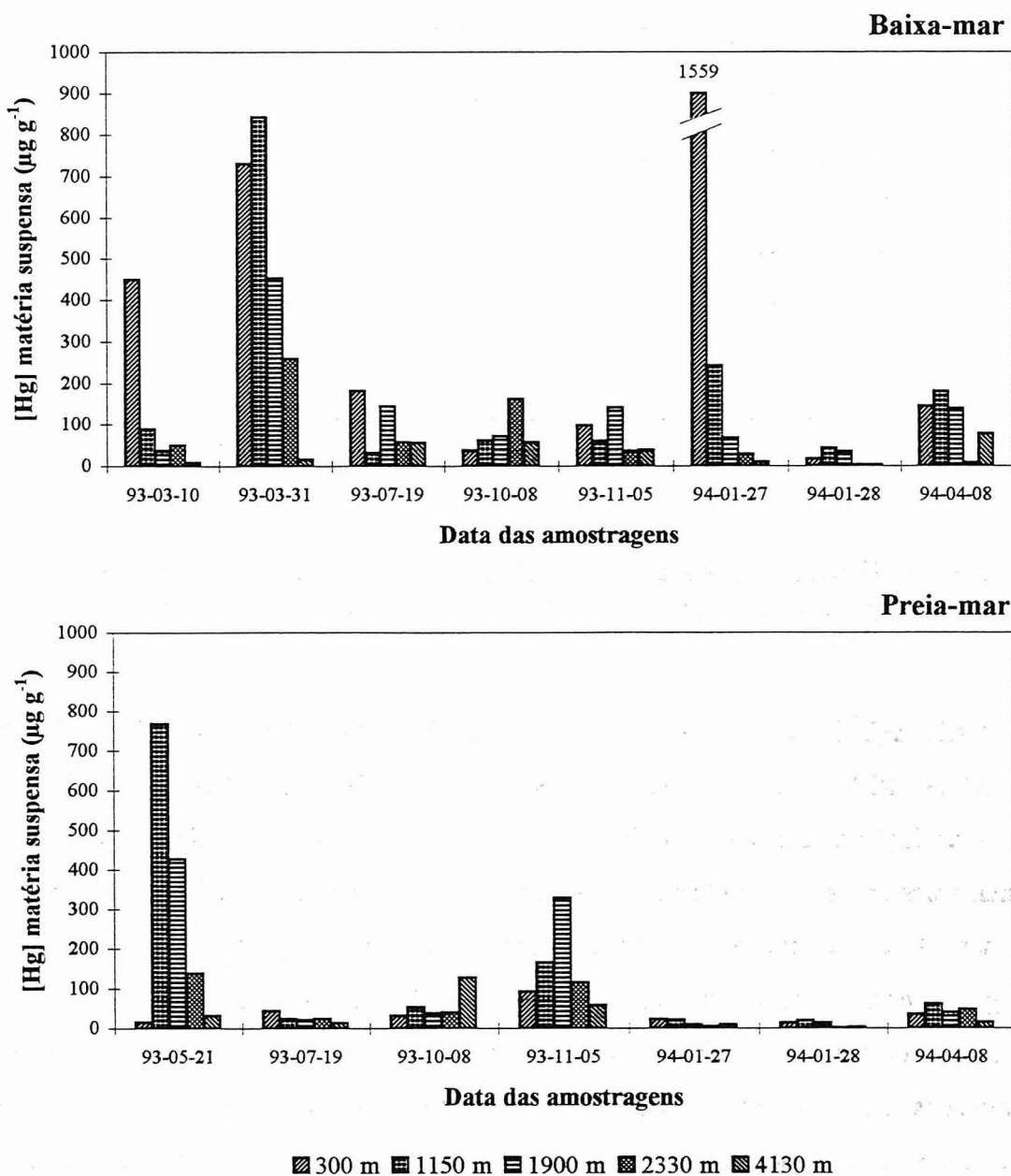


Figura 3.1.8. - Concentrações de mercúrio na matéria particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) no Esteiro de Estarreja, em baixa-mar e preia-mar.

todo o Esteiro. As partículas em suspensão podem assim ser responsáveis pelo transporte do metal para locais afastados da principal fonte de contaminação com mercúrio da Ria (Pereira *et al.*, 1995). As partículas que se encontram próximas do fim do Canal podem sair do Esteiro para o Largo do Laranjo, principalmente em situação de maré vazante e depositarem-se nesta última zona, até porque devido à variação de área, as correntes são menores no Laranjo que no Esteiro; desta forma no Largo do Laranjo, existem condições para que as concentrações de mercúrio na fracção particulada em suspensão e depositada em locais próximos do fim do Canal sejam elevadas.



A variabilidade das concentrações de mercúrio associado à matéria particulada em suspensão em intervalos de tempo curtos, foi avaliada em dois locais do Esteiro, um situado junto à descarga do efluente industrial (300 m) e outro cerca de 1000 m à frente (1150 m), na campanha de Maio de 1993. Os resultados apresentados na Figura 3.1.5., indicam que em intervalos de tempo curtos (de uma ou duas horas) podem ocorrer variações importantes na concentração de mercúrio na fracção particulada dos locais próximos da sua descarga; esta observação mostra a influência que a descarga do efluente industrial contendo mercúrio tem na quantidade de metal presente na coluna água em cada instante (Pereira *et al.*, 1995). O facto de os valores mais elevados e as maiores variações de mercúrio na fracção particulada em suspensão se verificarem, muitas vezes, para o local situado a 1150 m do início do Esteiro e não imediatamente junto à descarga, deve ser devido à influência da entrada de água doce que ocorre no início do Canal.

A avaliação do comportamento do mercúrio associado à matéria particulada em suspensão no Esteiro de Estarreja, foi feita através da relação entre a concentração de mercúrio na fracção particulada suspensa e os correspondentes valores de concentração de partículas em suspensão. Alguns trabalhos verificaram a existência de uma boa correlação entre estes dois parâmetros (Rae and Aston, 1982; Seritti *et al.*, 1987), o que permitiu concluir da influência relevante que a matéria particulada em suspensão pode ter na quantidade de mercúrio presente na coluna de água de um estuário (Seritti *et al.*, 1982). Quando a correlação entre os dois parâmetros citados é pequena, tal como se verificou neste trabalho ( $r = -0.17$ , para preia-mar e  $r = 0.28$ , para baixa-mar), isso representa que existem entradas importantes de matéria particulada no sistema e/ou que as condições atmosféricas influenciam a concentração de matéria em suspensão de forma relevante. Esta é, portanto, a situação na área deste estudo. Na Figura 3.1.9., pode verificar-se a variabilidade existente na relação entre a concentração de partículas em suspensão e a correspondente concentração de mercúrio particulado, para todas as campanhas de amostragem. A pequena correlação existente entre os parâmetros mencionados significa ainda que, apesar dos movimentos da água induzidos pela maré serem importantes na ressuspensão de partículas depositadas, isso não representa necessariamente um acréscimo de mercúrio na coluna de água.

Alguns trabalhos verificaram uma boa correlação inversa entre a concentração de mercúrio na matéria particulada em suspensão e a condutividade, tendo este facto sido

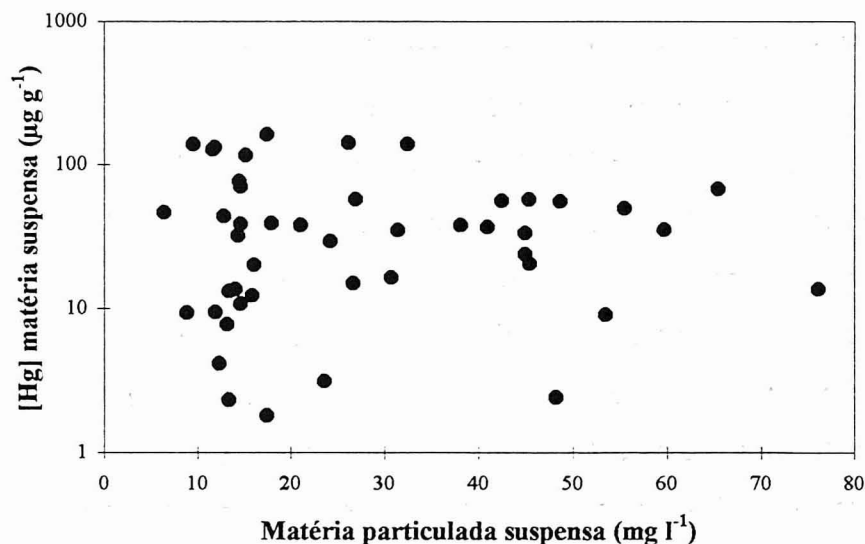


Figura 3.1.9. - Variação da concentração de mercúrio na fracção particulada suspensa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) com os correspondentes valores de concentração de matéria particulada em suspensão no Esteiro de Estarreja.

atribuído a alterações no tamanho das partículas em suspensão ocorridas durante o ciclo de maré (Rae and Aston, 1982). Neste trabalho a análise de regressão entre os dois parâmetros citados demonstra que a correlação existente é pequena durante todo o período de amostragem ( $r = -0.08$ , para preia-mar e  $r = 0.18$ , para baixa-mar), o que significa que a condutividade não é o principal parâmetro que regula a concentração de mercúrio particulado presente nas águas do Esteiro. A Figura 3.1.10. indica uma dispersão aleatória de valores para a relação existente entre a concentração de mercúrio na matéria particulada em suspensão e o correspondente valor de condutividade da água determinados em todas as campanhas de amostragem, o que revela a ausência de uma zona bem definida de turbidez máxima no Esteiro. Uma possível causa para este comportamento não conservativo pode ser o efeito das diversas entradas de partículas não contaminadas com mercúrio ao longo do Esteiro. Outros trabalhos obtiveram conclusões semelhantes para outros sistemas estuarinos (Temmerman *et al.*, 1988).

Os resultados de concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão determinados no Esteiro de Estarreja são particularmente importantes, porque permitem concluir que a quantidade total de mercúrio presente na coluna de água da Ria de Aveiro, na área estudada, é dominada pela presença de mercúrio na matéria particulada em suspensão e que a concentração do metal na fracção particulada em suspensão é principalmente função da quantidade de metal descarregada pelo efluente industrial e da distância à descarga, o que contribui para que não se observe uma tendência sazonal relevante na variação deste parâmetro

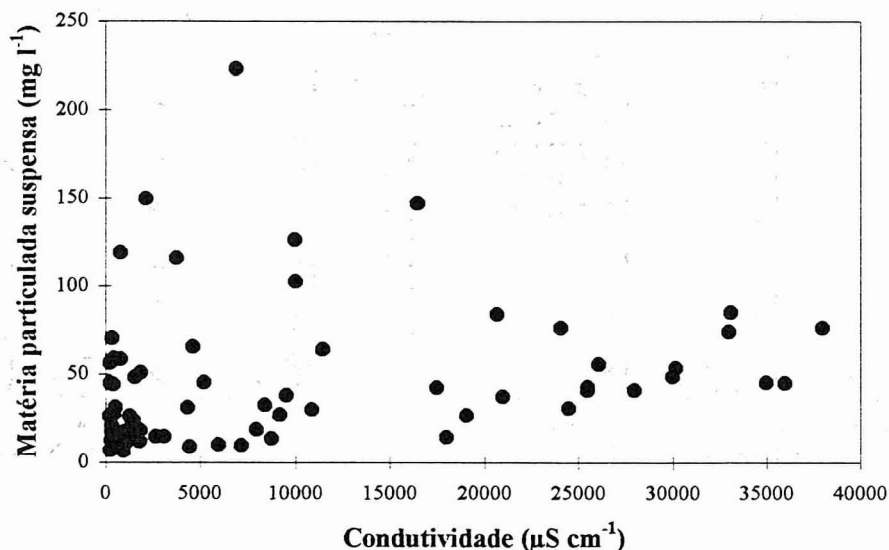


Figura 3.1.10. - *Variação da concentração de matéria particulada em suspensão ( $\text{mg l}^{-1}$ ) com os correspondentes valores de condutividade no Esteiro de Estarreja.*

no Esteiro. Outros trabalhos obtiveram conclusões semelhantes para outros sistemas estuarinos (Cossa and Noël, 1987).

Uma análise global dos resultados de concentração de mercúrio na fracção dissolvida e particulada em suspensão indica que no Esteiro de Estarreja as alterações verificadas na concentração de mercúrio na coluna de água dependem principalmente do regime de descarga do efluente industrial contendo mercúrio.

### 3.1.6. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO, COBRE E NÍQUEL NA MATÉRIA PARTICULADA EM SUSPENSÃO NO ESTEIRO DE ESTARREJA

Na Figura 3.1.11. são apresentadas as concentrações de zinco, cobre e níquel associados à matéria particulada em suspensão, em três locais do Esteiro de Estarreja, determinadas em 1993 e 1994. Os resultados obtidos para a concentração de zinco, cobre e níquel associados à matéria em suspensão no Canal, mostram que os valores de concentração destes metais na fracção particulada são muito variáveis.

As concentrações de zinco na fracção particulada em suspensão foram mais elevadas para todos os locais de amostragem, na campanha de Maio de 1993 (26000 a 108000  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), em ambas as condições de maré, mas nas restantes campanhas apresentaram valores inferiores e de ordem de grandeza semelhante para todos os locais amostrados (entre 316 e 4306  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Não foi identificada uma variação sazonal dos valores de concentração de zinco na fracção

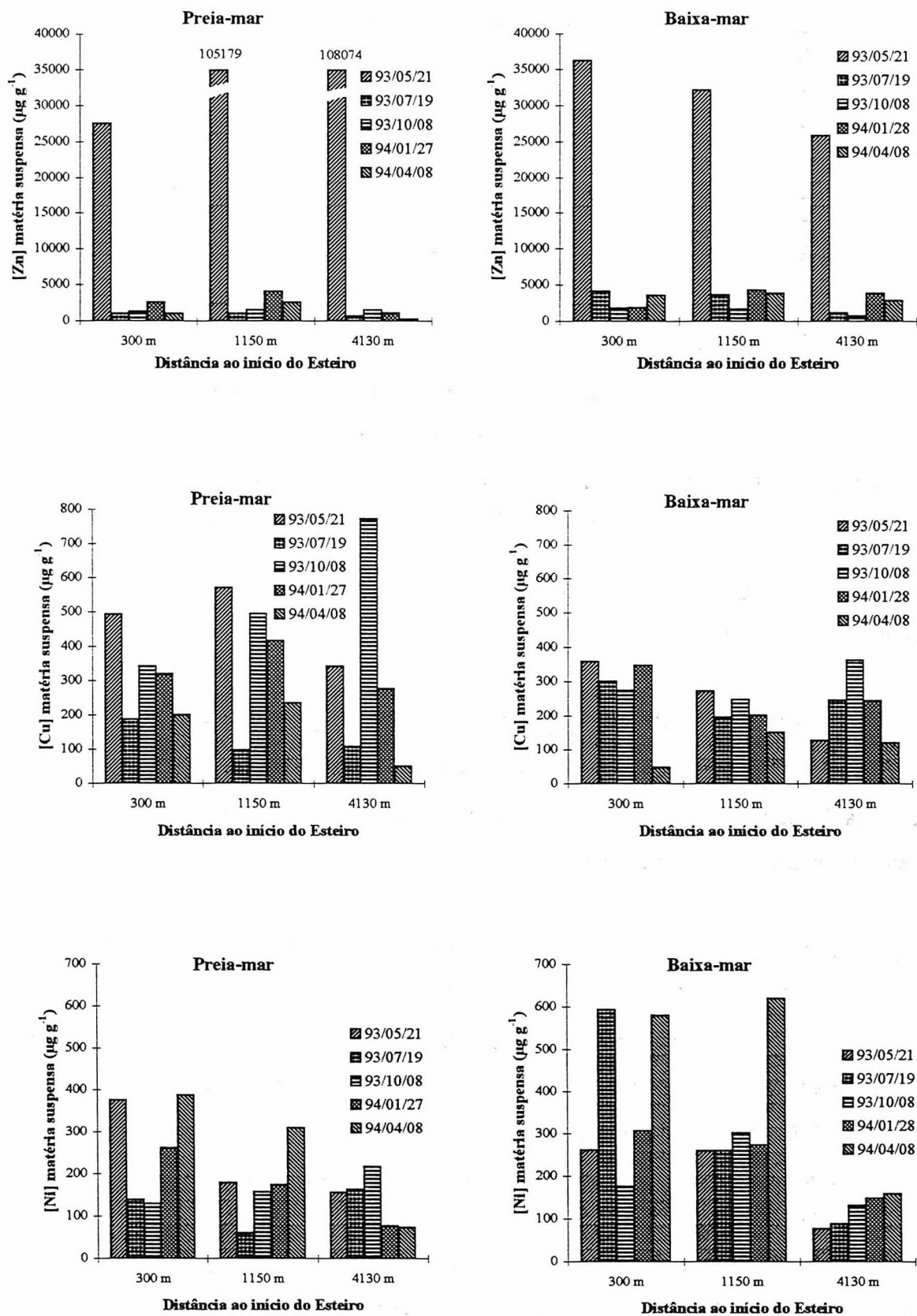


Figura 3.1.11. - Concentrações de zinco, cobre e níquel na matéria particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) no Esteiro de Estarreja.

particulada. De uma maneira geral, as concentrações do metal são superiores em baixa-mar, devido ao menor efeito de diluição e são menores no fim do Esteiro, indicando deposição das partículas mais contaminadas ou diluição com as partículas menos contaminadas que são introduzidas ao longo do Canal.

A concentração de cobre na fracção particulada em suspensão apresenta, para todos os locais amostrados, uma maior variação em preia-mar (valor médio de  $328 \mu\text{g g}^{-1}$ , com um coeficiente de variação de 60%), não se verificando uma variabilidade sazonal para o cobre particulado no Esteiro; as concentrações são, quase sempre, menores e têm menor variabilidade em baixa-mar (valor médio de  $234 \mu\text{g g}^{-1}$ , com um coeficiente de variação de 40%), o que pode indicar que uma parte deste metal entra no Esteiro com a maré. Outro aspecto que confirma esta hipótese é o facto de as concentrações do metal serem da mesma ordem de grandeza no início ( $49$  a  $493 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e no fim do Canal ( $52$  a  $773 \mu\text{g g}^{-1}$ ). No período em que decorreram as amostragens verificou-se um decréscimo das concentrações do metal na matéria em suspensão.

As concentrações de níquel na fracção particulada em suspensão são, geralmente, mais elevadas em baixa-mar (valor médio de  $283 \mu\text{g g}^{-1}$ , com um coeficiente de variação de 63%) do que em preia-mar (valor médio de  $191 \mu\text{g g}^{-1}$ , com um coeficiente de variação de 54%); dos locais amostrados o que se situa no fim do Esteiro de Estarreja apresenta os menores níveis do metal (valores entre  $75$  e  $218 \mu\text{g g}^{-1}$ , comparados com valores entre  $130$  e  $1146 \mu\text{g g}^{-1}$  determinados no início do Esteiro).

### **3.1.7. COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA**

A análise dos valores de concentração de mercúrio na fracção dissolvida e na fracção particulada em suspensão permite avaliar as trocas do metal que se dão na interface água-partícula ao longo do Esteiro. A distribuição do metal entre as duas fracções pode ser expressa por um coeficiente de distribuição, definido anteriormente como sendo a razão das concentrações do metal na fracção particulada suspensa e na fracção dissolvida (Olsen *et al.*, 1982; Morris, 1986; Turner *et al.*, 1992). Esta constitui uma forma simples de sumariar a relação entre a fracção dissolvida e a fracção particulada suspensa, relativamente à presença de metais (Förstner, 1990; Tappin *et al.*, 1995). A Figura 3.1.12. mostra a distribuição do mercúrio entre as duas fracções (expressa como percentagem do metal na fracção particulada) em função da concentração de matéria particulada suspensa (*MPS*, expressa em log), para as

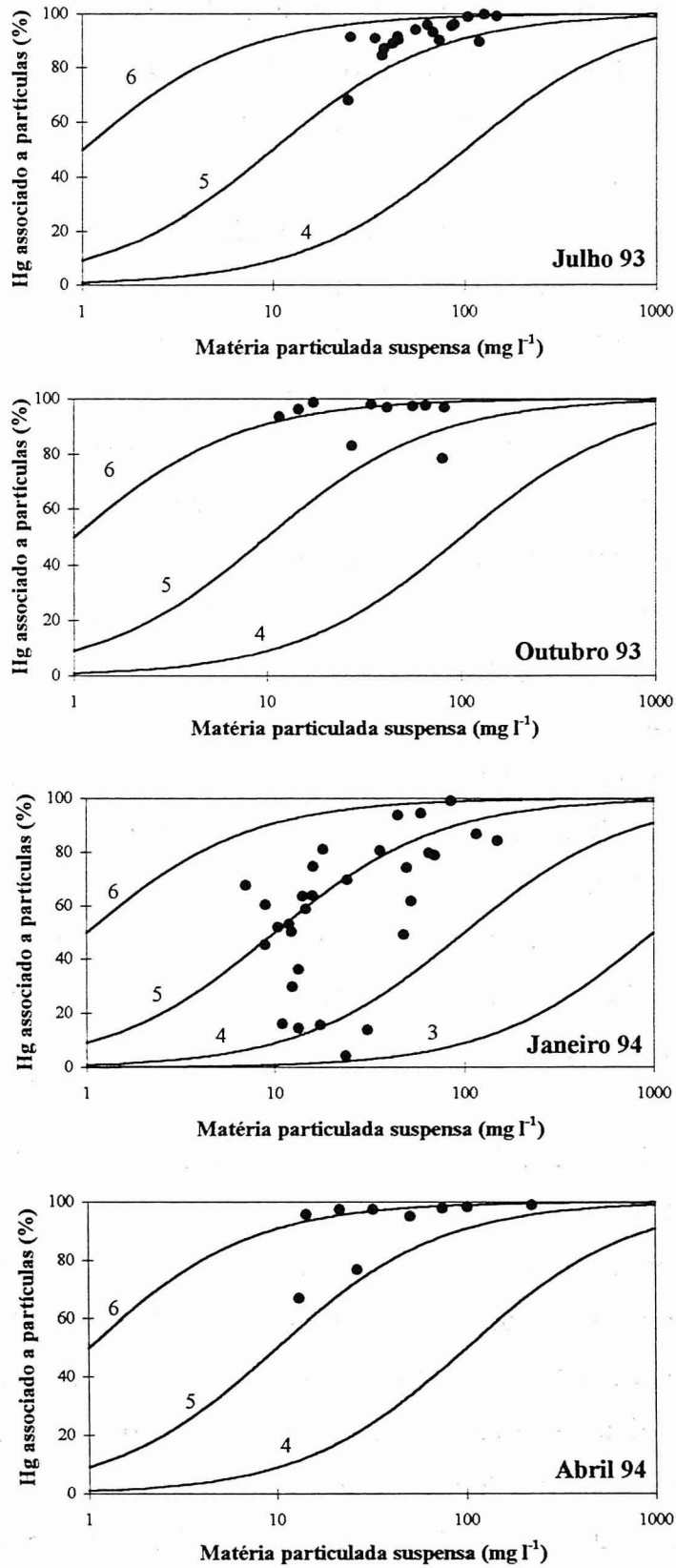


Figura 3.1.12. - Percentagem de mercúrio associado às partículas em suspensão em função dos correspondentes valores de matéria particulada suspensa para Julho e Outubro de 1993 e para Janeiro e Abril de 1994 no Esteiro de Estarreja. As linhas representam valores de  $\log K_d$ .

diversas épocas do ano em que foram efectuadas amostragens no Esteiro de Estarreja. As linhas da figura representam valores de  $\log K_d$  e foram obtidas através da seguinte expressão (Tappin *et al.*, 1995):

$$\% \text{mercúrio associado a partículas} = 100 - \left[ \frac{100}{(1 + K_d * MPS * 10^{-6})} \right] \quad (3.1.1.)$$

A análise da Figura 3.1.12. permite dizer que em Outubro de 1993 e em Abril de 1994 os valores de  $K_d$  são da ordem de  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$ , mantendo-se quase todos os valores determinados sobre a linha de  $K_d$  igual a 6, independentemente do local de amostragem. O valor médio de  $K_d$  calculado para a campanha de amostragem de Outubro de 1993, foi  $1.1 \times 10^6 \text{ l kg}^{-1}$  e para a de Abril de 1994 foi  $0.8 \times 10^6 \text{ l kg}^{-1}$ , o que significa que durante os períodos de Outono e Primavera, se pode considerar que o valor esperado para o  $K_d$  do mercúrio no Esteiro de Estarreja seja da ordem de  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$ . Um valor de  $K_d$  desta ordem de grandeza, indica que o transporte do mercúrio se faz em mais do que 90% na fracção particulada em suspensão. O maior transporte na fracção particulada, sugere que nestas épocas do ano o mercúrio descarregado pelo efluente industrial possa, em parte, sedimentar e permanecer nos sedimentos de locais próximos da descarga. De referir que nestas épocas do ano a quantidade de água introduzida no início do Esteiro e proveniente do Esteiro Velho é ainda, geralmente, pequena e, portanto, influencia apenas em parte o processo de dispersão do mercúrio. Os valores de  $K_d$  que nas campanhas de Outubro e Abril estão fora da linha de distribuição dos outros valores, não correspondem a locais de amostragem ou a situações de maré específicos; estes devem ter sido influenciados por condições hidrodinâmicas particulares ou pela descarga do efluente industrial. A comparação dos valores de  $K_d$  obtidos nas campanhas de Outubro de 1993 e de Abril de 1994 com os valores determinados para o efluente industrial contendo mercúrio, mostra que estes são da mesma ordem de grandeza ( $K_d = 10^6 \text{ l kg}^{-1}$ ). Contudo, a Figura 3.1.13. indica que no efluente industrial se podem também verificar valores variáveis para o  $K_d$ ; um valor médio de  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$ , indica que no efluente, em média, cerca de 90% do mercúrio está associado com a matéria particulada em suspensão.

Em Julho de 1993 os valores de  $K_d$  determinados são mais baixos, com um valor médio de  $3 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ , mas mantiveram-se relativamente constantes, sugerindo também que nesta época do ano se pode considerar que para o Esteiro de Estarreja, um valor de  $K_d$  para o mercúrio da ordem de grandeza mencionada, descreve a distribuição do metal entre a fracção

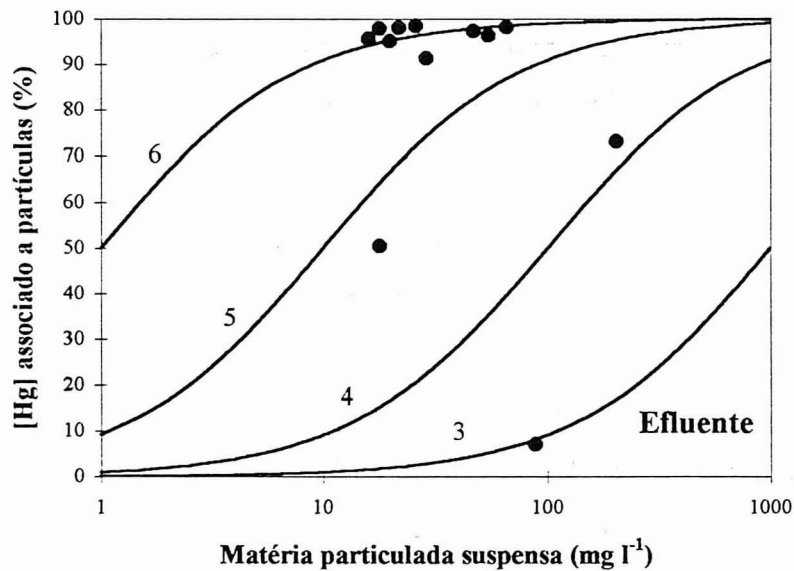


Figura 3.1.13. - Percentagem de mercúrio associado às partículas em função da matéria particulada suspensa em amostras do efluente industrial que contém mercúrio. As linhas correspondem a valores de  $\log K_d$ .

dissolvida e particulada em suspensão. Desta forma, mais de 80% do mercúrio está associado à fracção particulada e pode sedimentar parcialmente perto da zona de descarga (Pereira *et al.*, 1995); a zona do Largo do Laranjo, junto ao fim do Esteiro, representa um local com condições adequadas para que tal processo ocorra.

Em Janeiro de 1994 os valores de  $K_d$  determinados foram muito variáveis, não se verificando uma tendência consistente para o valor deste coeficiente durante o período de amostragem. A variabilidade observada pode ser uma consequência da descarga do efluente industrial no Esteiro durante o período de amostragem, associada com uma época de maior quantidade de água doce do Rio Antuã descarregada no Esteiro e de maior pluviosidade. Trabalho realizado anteriormente refere valores para o caudal de água do Rio Antuã cerca de 30 vezes superiores no Inverno (Janeiro de 1993) relativamente aos mesmos no Verão (Agosto de 1992) (Silva, 1994).

A maior quantidade de água que circulou no Esteiro durante a amostragem de Janeiro, pode ter induzido um transporte mais rápido do mercúrio na fracção dissolvida contribuindo para que, por vezes, o transporte nesta fracção fosse dominante. Neste período de amostragem, a quantidade de mercúrio transportado na fracção particulada em suspensão, variou entre cerca de 100% e valores tão baixos como 2%. Nestas condições é difícil prever um valor adequado de  $K_d$  para esta época do ano. De salientar que, apesar de não se ter feito a representação gráfica dos valores de  $K_d$  determinados na campanha de Novembro de 1993, a



tendência verificada para este coeficiente é muito semelhante à observada em Janeiro de 1994, ou seja, grande variabilidade dos valores de  $K_d$ , entre  $4 \times 10^4 \text{ l kg}^{-1}$  e  $8.7 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ ; esta semelhança de comportamento do mercúrio neste mês, reforça as conclusões citadas para a dispersão do mercúrio no Inverno.

Resumindo, pode dizer-se que, enquanto que condições relativamente constantes de dispersão do mercúrio, se verificaram no Esteiro de Estarreja na Primavera, Verão e Outono, indicando uma situação próxima do equilíbrio entre as fracções dissolvida e particulada, no Inverno o sistema parece ser mais dinâmico e a previsão do transporte do mercúrio torna-se mais difícil, provavelmente devido a um conjunto de factores, incluindo um maior caudal de água doce que circula no Esteiro e variações nas concentrações de mercúrio na fracção dissolvida e particulada no efluente industrial.

Os resultados da Figura 3.1.12. indicam que o coeficiente de distribuição do mercúrio e consequentemente a fracção em que é transportado no Esteiro, é independente da situação de maré; uma situação semelhante foi verificada para o cádmio no estuário do Scheldt (Valenta *et al.*, 1986).

### 3.2. DISTRIBUIÇÃO E DISPERSÃO DO MERCÚRIO NA ÁREA DE MAIOR CONTAMINAÇÃO DA RIA DE AVEIRO

As concentrações de mercúrio que seguidamente se apresentam correspondem, a não ser que se indique que assim não é, a conteúdos totais do metal na amostra, determinados na fracção de granulometria inferior a 63  $\mu\text{m}$  obtida através de separação por via seca dos sedimentos, expressando os valores quantidades de mercúrio por unidade de massa de sedimento seco.

#### 3.2.1. VARIACÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO E DE OUTROS METAIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTEIRO DE ESTARREJA

A caracterização da variabilidade no tempo e no espaço da concentração de metais nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja, foi efectuada tendo em consideração que as modificações introduzidas na quantidade de água doce entrada no Canal podia alterar periodicamente as condições de sedimentação e, conseqüentemente, a camada mais superficial dos sedimentos. Uma vez que o Esteiro de Estarreja pode ainda constituir actualmente uma fonte importante de mercúrio para a Ria, considerou-se importante avaliar a variação temporal da concentração dos metais neste Canal, de forma a ser possível conhecer a capacidade do sedimento em alterar as suas características de superfície num ambiente dinâmico como é o do Esteiro.

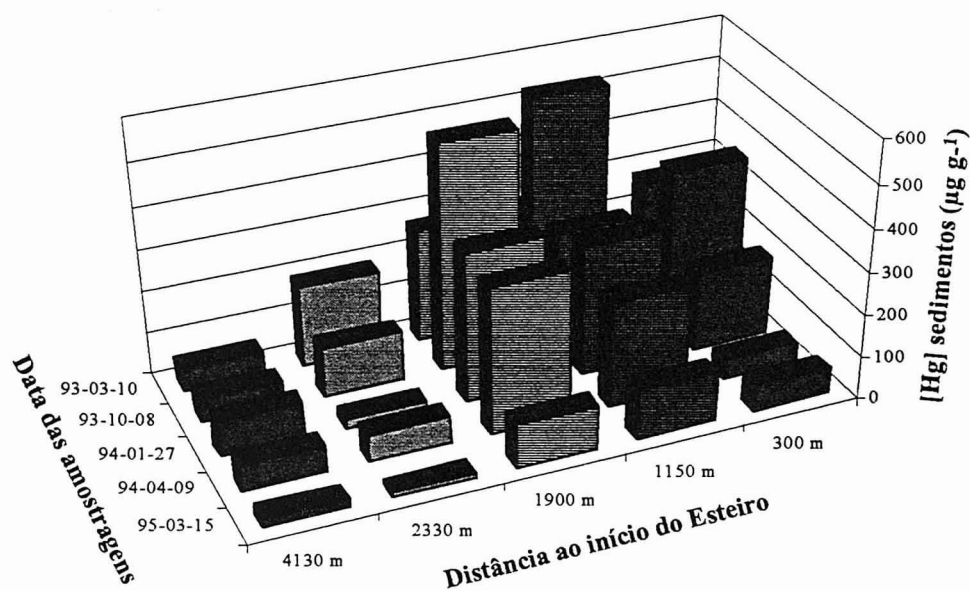


Figura 3.2.1. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

Na Figura 3.2.1. pode observar-se a variação das concentrações de mercúrio nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja, nas amostragens efectuadas em 1993 e 1994. A análise da Figura 3.2.1. mostra como decrescem os valores de concentração de mercúrio nos sedimentos ao longo do Canal, após o local com os teores mais elevados. Valores elevados de concentração (três a cinco centenas de  $\mu\text{g}$  de Hg por g de sedimento seco) foram determinados em locais próximos do início do Esteiro, mas estes decrescem para valores que no fim do Canal não são superiores a  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , devido à menor influência da descarga industrial (Pereira *et al.*, 1995).

Os locais de maior contaminação dos sedimentos com mercúrio situaram-se sempre a 1150 e a 1900 m do Cais; o maior decréscimo de concentração ocorre depois dos 1900 m (Pereira *et al.*, 1995). A Figura 3.2.1. também permite avaliar a diminuição do grau de contaminação dos sedimentos superficiais do Esteiro, desde a primeira campanha de amostragem, realizada em Março de 1993, até à efectuada em Março de 1995. Na amostragem de Março de 1995, os locais situados a 1150 e a 1900 m apresentaram pela primeira vez concentrações de mercúrio nos sedimentos da mesma ordem de grandeza da dos outros locais, o que indica uma diminuição das descargas de mercúrio para o Esteiro durante o referido período de tempo.

Na Figura 3.2.2. são apresentados os valores máximos e mínimos de concentração de mercúrio, correspondentes às amostragens de sedimentos superficiais no Esteiro de Estarreja. A maior ou menor variação da concentração de mercúrio para os vários locais amostrados (distância entre o valor mínimo e máximo) mostra como são afectados os valores de concentração do metal pelas alterações ocorridas no sistema aquático e na descarga do efluente industrial. Nos locais situados no início do Esteiro, onde a concentração de mercúrio nos sedimentos é em média superior, verificou-se também uma maior variação da concentração do metal; estes locais estão mais próximos da descarga do efluente industrial que contem mercúrio, cujas características se têm alterado, assim como da descarga de água doce que é feita desde há algum tempo com maior intensidade no início do Esteiro e que arrasta consigo quantidades variáveis de partículas. Junto ao local de descarga do efluente industrial, a concentração do metal teve um valor mínimo de 49 e um máximo de  $365 \mu\text{g g}^{-1}$ . Uma diminuição relevante de concentração ocorre para o local de amostragem situado a 2330 m do início do Esteiro, com um valor mínimo de 11 e um máximo de  $191 \mu\text{g g}^{-1}$ , verificando-se que

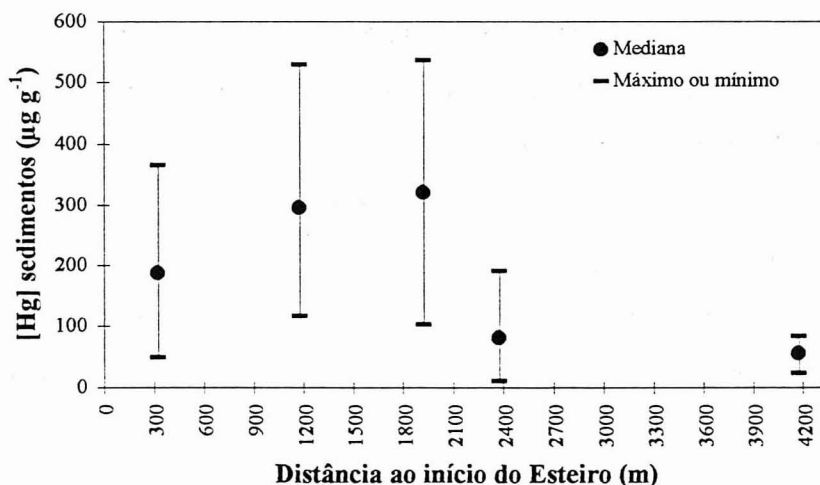


Figura 3.2.2. - Concentrações máximas e mínimas de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

no fim do Esteiro o valor mínimo e máximo de concentração são, respectivamente, 23 e  $83 \mu\text{g g}^{-1}$ .

A diminuição do conteúdo em mercúrio dos sedimentos superficiais dos locais mais afastados da descarga do efluente industrial deve ser devida, em parte, à associação do metal com as partículas em suspensão que sedimentam próximo desta descarga. A existência de diversas entradas de água no Esteiro, que arrastam consigo partículas menos contaminadas com mercúrio do que as que circulam no Canal, contribui também para uma diluição dos níveis de concentração do metal nos sedimentos. Contudo, o factor que mais parece influenciar o decréscimo das concentrações de mercúrio nos sedimentos do Esteiro é a confluência com o Esteiro Velho, a aproximadamente 2000 m do Cais, distância a partir da qual diminui de forma mais acentuada o nível de contaminação dos sedimentos com o metal.

Uma avaliação mais sistemática da tendência de variação dos níveis de mercúrio nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja foi efectuada em Março de 1995, tendo sido recolhidas amostras num maior número de locais que nas campanhas anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.2.3. e da sua análise pode verificar-se que o local de amostragem situado a 1435 m do início do Esteiro tem teores de mercúrio nos sedimentos que são aproximadamente o dobro do teor de locais que lhe estão próximos; a 1435 m a concentração de mercúrio é de  $359 \mu\text{g g}^{-1}$ , mas cerca de 100 m antes (1305 m) é de  $136 \mu\text{g g}^{-1}$  e aproximadamente 150 m depois (1600 m) é de  $157 \mu\text{g g}^{-1}$ .

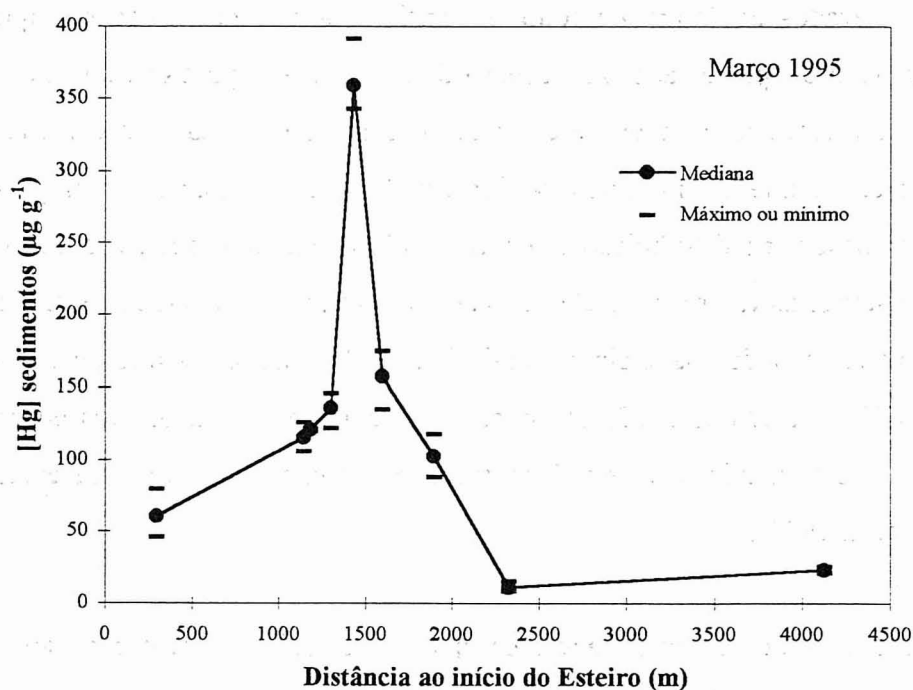


Figura 3.2.3. - Concentração de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja em Março de 1995.

Esta variação da concentração para locais próximos, pode ser devida a causas hidrodinâmicas, uma vez que cerca de 400 m antes do local mais contaminado existe uma curva acentuada no percurso do Esteiro e diminui também o seu declive, diminuindo por isso a velocidade da água na zona próxima, o que contribui para que possa ocorrer uma maior sedimentação das partículas em suspensão que transportam o mercúrio a si associado. Outra causa para este máximo de concentração relaciona-se com a proximidade deste local da confluência com o Esteiro Velho (situada a cerca de 2000 m do Cais), tal como se referiu anteriormente; a entrada de água proveniente desse Esteiro é feita lateralmente e pode contribuir para diminuir a velocidade da água que vem de montante, aumentando a quantidade de partículas depositadas em zonas próximas.

O facto de se ter verificado que uma parte relevante do mercúrio descarregado pelo efluente industrial é depositado nos sedimentos do Esteiro antes de ser transportado até ao fim deste e se dispersar nas zonas adjacentes, constitui um aspecto positivo no que se relaciona com a contaminação com o metal do sistema estuarino, a partir desta importante fonte.

Apesar da variabilidade observada nas concentrações de mercúrio determinadas nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja nas várias amostragens, os valores podem ser

considerados elevados ao longo de todo o Canal, uma vez que estes são quase sempre superiores aos valores apresentados na Tabela 1.3.4. (página 42) para os sedimentos de muitos outros sistemas estuarinos onde existe contaminação antropogénica com o metal (Pereira *et al.*, 1995). No entanto, tal como se pode verificar na Figura 3.2.7., apresentada posteriormente e onde se pode observar a distribuição de concentrações de mercúrio nos sedimentos das áreas próximas do Esteiro, os valores mais elevados de concentração situam-se no Canal onde é feita a descarga do efluente industrial e diminuem de forma relevante com a distância a esta fonte de contaminação (Pereira *et al.*, 1995). Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos de investigação sobre contaminação de sedimentos com mercúrio em outros sistemas estuarinos (Miserocchi *et al.*, 1993).

Durante o período de amostragens em que este trabalho foi efectuado verificou-se um decréscimo das concentrações de mercúrio nos sedimentos, mas esta tendência não foi tão acentuada relativamente à concentração de mercúrio associado às partículas em suspensão, indicando que a diminuição da quantidade de mercúrio descarregada no Esteiro pelo efluente industrial, não implica necessariamente um decréscimo semelhante na quantidade de metal que pode ser transportado na fracção particulada em suspensão na área estudada. No estuário do Tejo também se verificou uma situação idêntica à mencionada (Figueres *et al.*, 1985).

Para avaliar comparativamente o grau de contaminação com mercúrio da matéria particulada em suspensão com a correspondente contaminação dos sedimentos subjacentes, na Tabela 3.2.1. apresentam-se os valores de concentração de mercúrio nas duas fracções referidas no Esteiro de Estarreja, para as amostras recolhidas em 1993 e 1994.

Tabela 3.2.1. - Concentrações de mercúrio na fracção particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e nos sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), em amostras recolhidas no Esteiro de Estarreja.

Distância ao início do Esteiro (m)	93-03-10		93-10-08		94-01-27		94-04-09	
	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] mat. suspensa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] mat. suspensa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] mat. suspensa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] mat. suspensa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
300	276	450	365	31 - 36	190	23 - 1559	49	35 - 144
1150	528	89	272	53 - 62	311	21 - 242	246	61 - 180
1900	269	37	536	38 - 71	353	9 - 68	343	39 - 138
2330	191	50	116	39 - 162	22	4 - 29	64	8 - 47
4130	54	9	58	57 - 127	83	9 - 11	63	15 - 77

A análise da Tabela 3.2.1. permite dizer que no local que fica junto à descarga do efluente industrial, se verifica que a concentração de mercúrio nas partículas em suspensão pode ser superior à dos respectivos sedimentos, devido à influência directa da descarga. Os valores de concentração de mercúrio nos sedimentos correspondem à acumulação do metal nesta fracção ao longo do tempo e por isso integram no tempo as descargas efectuadas para o Esteiro; os valores de concentração na fracção particulada em suspensão correspondem a níveis pontuais do metal. Uma vez que a Tabela 3.2.1. indica que a jusante do local situado a 1150 m os níveis de mercúrio nos sedimentos são, geralmente, superiores aos verificados na matéria em suspensão, isso representa uma situação em que se pode considerar que houve períodos em que as descargas de mercúrio foram maiores do que durante o período em que foram recolhidas as amostras de matéria suspensa analisadas neste trabalho. Nos locais mais afastados da descarga, a concentração de mercúrio nas partículas suspensas é, geralmente, inferior à dos respectivos sedimentos e decresce com a distância à descarga, o que indica que ocorre sedimentação e diluição das partículas contaminadas.

Os valores de concentração de zinco, cobre e níquel determinados nos sedimentos superficiais nas amostragens efectuadas no Esteiro de Estarreja, são apresentados nas Figuras 3.2.4., 3.2.5. e 3.2.6.

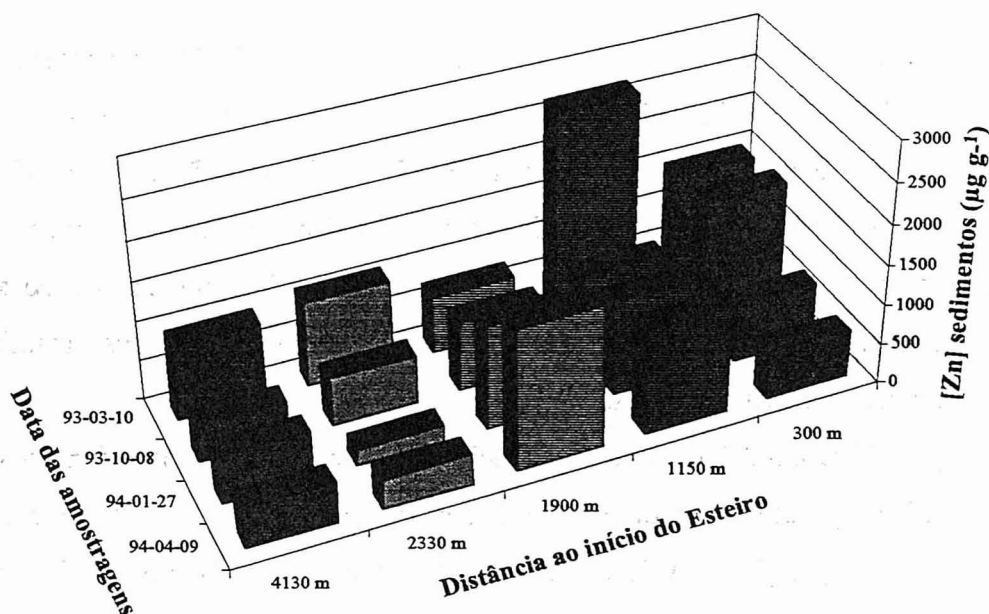


Figura 3.2.4. - Concentrações de zinco ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

O zinco (Figura 3.2.4.) tem uma diminuição da concentração do metal nos sedimentos ao longo do Esteiro (valores entre 1058 e 2660  $\mu\text{g g}^{-1}$  a 1150 m do Cais e entre 462 e 947  $\mu\text{g g}^{-1}$  no fim do Canal); não é identificado um decréscimo de concentração do metal nos sedimentos, nas diversas campanhas de amostragem; os locais menos contaminados situam-se no fim do Canal (a 2330 e 4130 m do Cais).

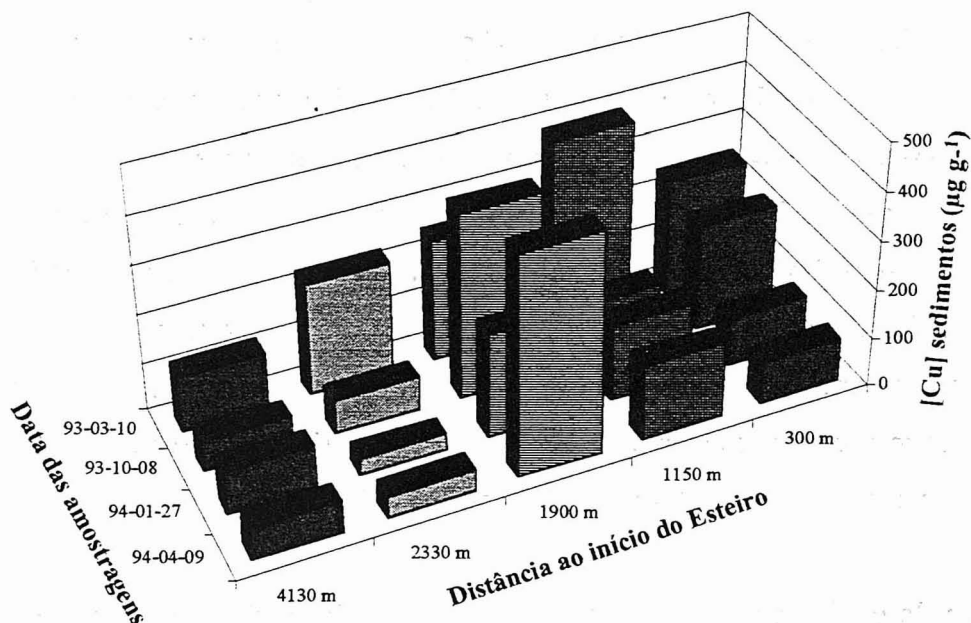


Figura 3.2.5. - Concentrações de cobre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

O cobre tem ao longo do Esteiro uma tendência de variação da concentração nos sedimentos semelhante à do zinco (214 a 450  $\mu\text{g g}^{-1}$  a 1900 m do Cais e 64 a 114  $\mu\text{g g}^{-1}$  no fim do Canal), podendo-se inferir da análise da Figura 3.2.5. conclusões idênticas às citadas para o zinco; os níveis de zinco e de cobre nos sedimentos do Esteiro, em geral, aumentaram durante o período de amostragem, para o local situado a 1900 m do Cais. No local situado a 4130 m do início do Canal as concentrações de zinco e cobre nos sedimentos, mantiveram-se relativamente constantes nas diversas campanhas.

O níquel (Figura 3.2.6.) tem uma diminuição da concentração nos sedimentos desde o início (49 a 525  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) até ao fim do Esteiro, tendo os locais situados a 2330 (19 a 92  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e 4130 m (39 a 88  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) os valores mais baixos de concentração do metal; verificou-se também que as concentrações de níquel nos sedimentos do local a 1900 m do Cais aumentaram durante o período das amostragens.



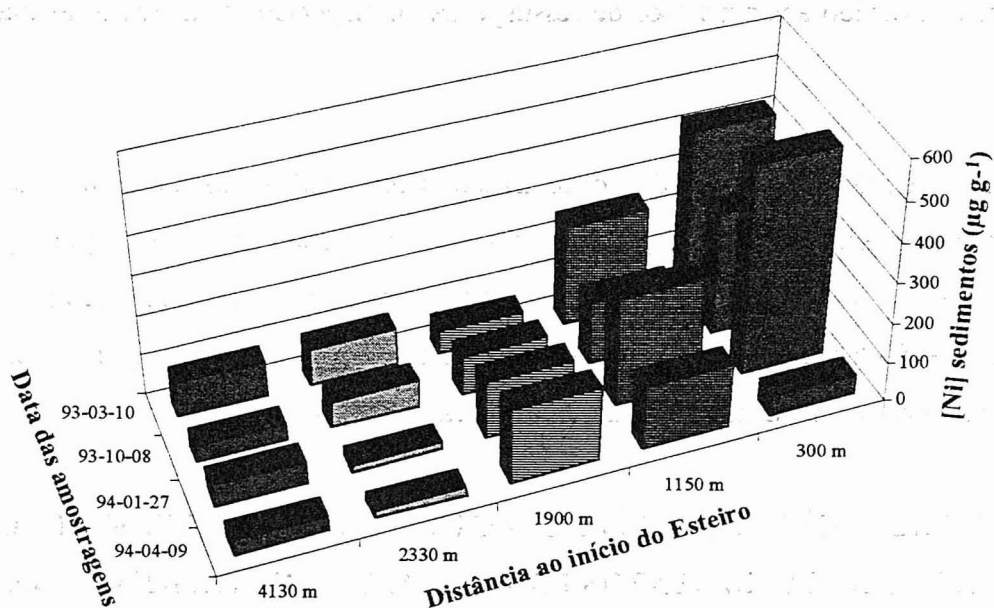


Figura 3.2.6. - Concentrações de níquel ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Estreito de Estarreja.

↳ A análise dos resultados de concentração de zinco, cobre e níquel nos sedimentos superficiais do Estreito de Estarreja permite dizer que existem também descargas destes metais para este curso de água e que os metais se depositam nos sedimentos dos locais próximos da sua descarga, contribuindo para que os níveis de concentração nos sedimentos do fim do Estreito sejam menores; a diluição dos níveis destes metais na matéria em suspensão devida à entrada no Canal de partículas menos contaminadas ao longo do seu percurso, também deve contribuir para diminuir a concentração nos locais situados no fim do Estreito.

Para o zinco, cobre e níquel não se verificou uma diminuição do grau de contaminação dos sedimentos durante o período em que decorreram as amostragens, o que indica que não devem ter diminuído as fontes destes metais para o Estreito. Os resultados obtidos para os outros metais comparativamente com os de mercúrio, permitem ainda dizer que a diminuição dos níveis dos metais nos sedimentos superficiais não depende apenas de alterações no tipo e quantidade das descargas de água e matéria particulada que são efectuadas para o curso de água, mas depende de maneira mais relevante das descargas directas do metal. Desta forma, o decréscimo observado nos níveis de contaminação com mercúrio dos sedimentos do Estreito no período de 1993 a 1994, deve ser devido principalmente à diminuição efectiva da quantidade de metal descarregada para o curso de água. A acumulação e transporte de zinco, cobre e níquel a partir do Estreito de Estarreja pode constituir um outro problema de contaminação da

área estudada, devido aos processos de ressuspensão e dispersão induzidos pelas marés nesta zona.

A correlação dos dados de concentração determinados nos sedimentos superficiais recolhidos no Esteiro de Estarreja permite concluir que existe uma correlação significativa ( $r > 0.52$ ,  $P = 0.01$ ) entre a concentração de mercúrio nos sedimentos, a de zinco ( $r = 0.77$ ) e a de cobre ( $r = 0.86$ ); a correlação com o níquel é menor ( $r = 0.45$ ), o que representa uma variação diferente com a distância para as concentrações deste metal.

### **3.2.2. DISTRIBUIÇÃO DOS NÍVEIS ACTUAIS DE MERCÚRIO E OUTROS METAIS NOS SEDIMENTOS DA ÁREA MAIS CONTAMINADA DA RIA DE AVEIRO**

Na Figura 3.2.7. pode verificar-se a distribuição dos níveis de concentração de mercúrio nos sedimentos superficiais recolhidos no Esteiro de Estarreja, Largo do Laranjo, Cais do Chegado e Cais do Bico, em Abril de 1994; na Tabela 3.2.2. são apresentadas as concentrações de mercúrio, zinco, cobre e níquel determinadas nas mesmas amostras de sedimento nos diferentes locais amostrados. Nesta amostragem de sedimentos superficiais na área de maior contaminação com mercúrio da Ria de Aveiro, a concentração máxima do metal foi  $343 \mu\text{g g}^{-1}$ , observando-se zonas com concentrações do metal muito diferentes: no Esteiro de Estarreja os valores de concentração de mercúrio nos sedimentos superficiais foram os mais elevados, com níveis que variaram entre 49 e  $343 \mu\text{g g}^{-1}$ ; no Largo do Laranjo os níveis de concentração de mercúrio variaram entre 4 e  $27 \mu\text{g g}^{-1}$ ; os sedimentos do Canal que vai do Cais do Chegado ao Cais do Bico apresentaram concentrações de mercúrio entre 0.3 e  $2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ .

A Figura 3.2.8. mostra como evoluem as concentrações de mercúrio nos sedimentos superficiais da área mais contaminada, com a distância ao local de descarga do efluente industrial que contém o metal. A análise desta figura permite verificar que o decréscimo da concentração do metal nos sedimentos com a distância, a partir do local com maior concentração, é exponencial, sendo a relação entre estes dois parâmetros expressa pela seguinte equação (coeficiente de correlação de ajuste dos pontos à curva cuja equação se apresenta é  $r = 0.95$ ):

$$[Hg]_{\text{sedimentos}} = 301.6 e^{-0.0009 * \text{distância}} \quad (3.2.1.)$$

Tabela 3.2.2. - Concentração de metais ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e outras características dos sedimentos superficiais, recolhidos na zona mais contaminada com mercúrio da Ria, em Abril de 1994.

Referência da amostra (Fig. pág. 82 e 85)	[Hg] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Zn] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Cu] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Ni] sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Matéria orgânica (%)	Fracção $\phi < 63 \mu\text{m}$ (%)	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
E <sub>1</sub>	49 ± 1.6	600 ± 9	88 ± 1	49 ± 5	7.9 ± 0.03	4.9 ± 0.4	257
E <sub>2</sub>	246 ± 6	1318 ± 8	155 ± 3	160 ± 2	12 ± 0.1	9.8 ± 0.1	192
E <sub>3</sub>	343 ± 29	1764 ± 23	450 ± 4	186 ± 9	16 ± 0.05	51 ± 0.5	92
E <sub>4</sub>	64 ± 3.6	378 ± 4	44 ± 0.2	20 ± 1	5.9 ± 0.01	24 ± 1.8	155
E <sub>5</sub>	63 ± 3.2	515 ± 9	64 ± 3	39 ± 1	11 ± 0.07	56 ± 0.3	74
S <sub>1</sub>	27 ± 1.8	493 ± 15	62 ± 0.7	27 ± 0.8	11 ± 0.08	33 ± 0.2	121
S <sub>2</sub>	27 ± 0.6	353 ± 12	47 ± 0.8	27 ± 0.2	9.6 ± 0.01	16 ± 0.4	390
S <sub>3</sub>	24 ± 1.0	309 ± 4	41 ± 0.6	23 ± 2.1	9.1 ± 0.1	55 ± 2.0	56
S <sub>4</sub>	4.0 ± 0.1	264 ± 9	31 ± 0.2	17 ± 0.8	7.6 ± 0.06	25 ± 0.1	173
S <sub>5</sub>	14 ± 0.5	299 ± 11	36 ± 1.1	24 ± 2.9	8.6 ± 0.1	30 ± 1.1	93
S <sub>6</sub>	6.8 ± 0.4	268 ± 1	32 ± 0.3	18 ± 1.4	9.1 ± 0.03	56 ± 1.8	56
S <sub>7</sub>	3.9 ± 0.1	238 ± 4	26 ± 0.7	18 ± 0.1	7.5 ± 0.07	66 ± 0.1	--
S <sub>8</sub>	5.7 ± 0.2	231 ± 10	26 ± 1.6	18 ± 2.6	7.6 ± 0.2	60 ± 0.1	59
S <sub>9</sub>	7.5 ± 0.2	277 ± 1	29 ± 0.5	20 ± 0.8	7.7 ± 0.06	34 ± 1.7	139
S <sub>10</sub>	7.0 ± 0.1	49 ± 0.9	6.9 ± 0.18	9.6 ± 0.3	9.1 ± 0.09	41 ± 0.8	94
S <sub>11</sub>	7.9 ± 0.3	209 ± 3	23 ± 0.5	15 ± 0.1	5.7 ± 0.1	41 ± 0.2	85
S <sub>12</sub>	2.3 ± 0.07	132 ± 5	14 ± 0.2	12 ± 0.3	7.8 ± 0.02	7.5 ± 0.2	195
S <sub>13</sub>	0.32 ± 0.02	58 ± 0.4	6.2 ± 0.18	9.8 ± 0.1	6.9 ± 0.06	8.9 ± 0.1	332

Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

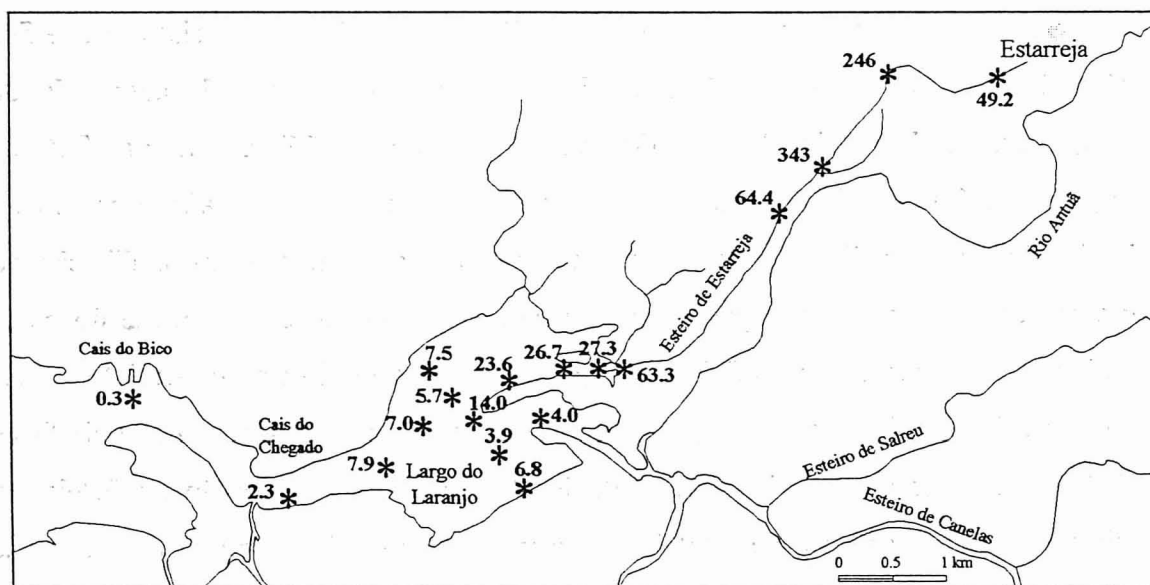


Figura 3.2.7. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Estreito de Estarreja, Largo do Laranjo, Cais do Chegado e Cais do Bico em Abril de 1994.

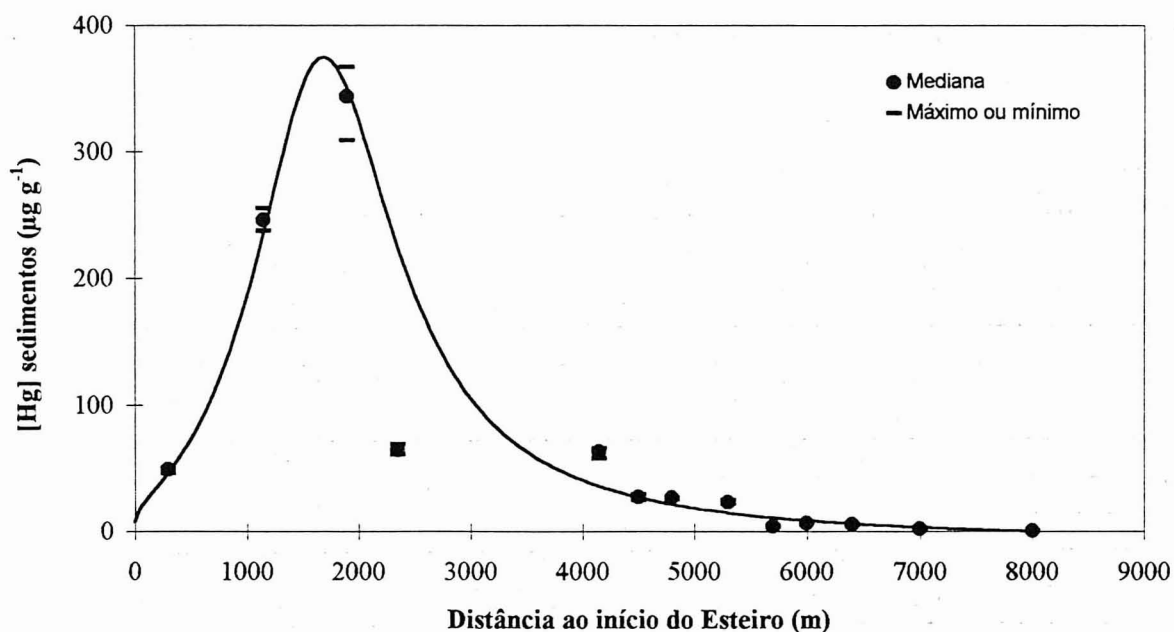


Figura 3.2.8. - Variação da concentração de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais com a distância, para locais de amostragem situados desde o ponto de descarga do efluente industrial que contém o metal até ao Cais do Bico.

Nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja verifica-se um decréscimo de concentração de mercúrio de 82%, entre o local mais contaminado (situado a 1900 m do Cais do Esteiro) e o fim do Canal (a 4130 m); no Largo do Laranjo o decréscimo de concentração de mercúrio entre o local que fica mais próximo do Esteiro (a 4500 m do Cais) e o que fica mais afastado (a 6400 m) é de 71%, verificando-se a diminuição mais acentuada de concentração entre os locais situados a 5200 m e a 5700 m do Cais (76%), devido ao facto de até cerca dos 5200 m existir uma zona de terra que separa as águas do lado esquerdo do Laranjo das do seu lado direito; quando termina essa separação, ocorre maior diluição do mercúrio presente na coluna de água e consequentemente é menor a quantidade do metal acumulada nos sedimentos. Entre o Cais do Chegado (a 7000 m do Cais de Estarreja) e o Cais do Bico (a 8200 m) o decréscimo de concentrações de mercúrio nos sedimentos é de 86%. Nos 6300 m que separam o Cais do Bico do local de maior contaminação no Esteiro, o decréscimo de concentrações é de 99.9%, o que indica que na área estudada ocorre uma diminuição acentuada do grau de contaminação dos sedimentos com a distância à fonte de contaminação. Resultados semelhantes foram observados em outros trabalhos sobre contaminação antropogénica com mercúrio de outros sistemas estuarinos (Miserocchi *et al.*, 1993).

No Largo do Laranjo a porção de terra que nunca fica submersa, situada entre o fim do Esteiro de Estarreja e o conjunto de canais provenientes da região de Canelas, separa as descargas de água vindas de ambos os lados aproximadamente até metade do comprimento do Laranjo. Os níveis de concentração de mercúrio nos sedimentos da zona do Largo do Laranjo que não tem influência directa do Esteiro de Estarreja (locais de amostragem S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub> e S<sub>7</sub>, Figura 2.1.6., página 85) permitem afirmar que, durante os períodos de maré enchente, ocorre transporte do metal para montante, com conseqüente contaminação dos sedimentos dos diversos cursos de água da região de Canelas que ficam próximos da zona do Largo do Laranjo.

A recolha, no âmbito deste trabalho, de amostras de sedimento superficiais na mesma área que nos estudos anteriores (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986; Hall *et al.*, 1987), permite que se façam comparações dos níveis de concentração actuais com os verificados há aproximadamente dez anos atrás. A Figura 3.2.9. apresenta as concentrações de mercúrio nos sedimentos superficiais, determinadas na década de 80 (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986), encontrando-se na Figura 3.2.7. as concentrações determinadas neste trabalho, em locais que se considerou corresponderem a localizações próximas em ambas as amostragens. Apesar de a fracção granulométrica analisada nos estudos anteriores não ser a mesma, a comparação dos resultados de ambas as amostragens permite verificar que a tendência de variação da concentração de mercúrio é semelhante, indicando os resultados que a distribuição dos níveis de mercúrio actuais se compara bem com a anteriormente apresentada para a mesma área.

As concentrações mais elevadas de mercúrio foram determinadas, em ambas as amostragens, nos sedimentos do Esteiro de Estarreja, com valores que variaram entre 15 e 435  $\mu\text{g g}^{-1}$  na amostragem da década de 80 (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986) e entre 49 e 343  $\mu\text{g g}^{-1}$  no presente trabalho; estes resultados indicam que o Esteiro de Estarreja foi e continua a ser a zona de maior contaminação dos sedimentos com o metal da Ria, podendo o transporte do metal a partir desta zona influenciar a sua dispersão em toda a Ria.

Os resultados de concentração de mercúrio nos sedimentos apresentados nas Figuras 3.2.7. e 3.2.9., indicam que na última década e na área mais contaminada com o metal, os níveis de contaminação têm decrescido; este decréscimo, tal como se referiu anteriormente para o Esteiro de Estarreja e apesar da maior distância do Largo do Laranjo à descarga do efluente industrial, está directamente relacionado com a alteração de parte do processo de produção verificado na indústria de cloro e soda e com a instalação de uma estação de

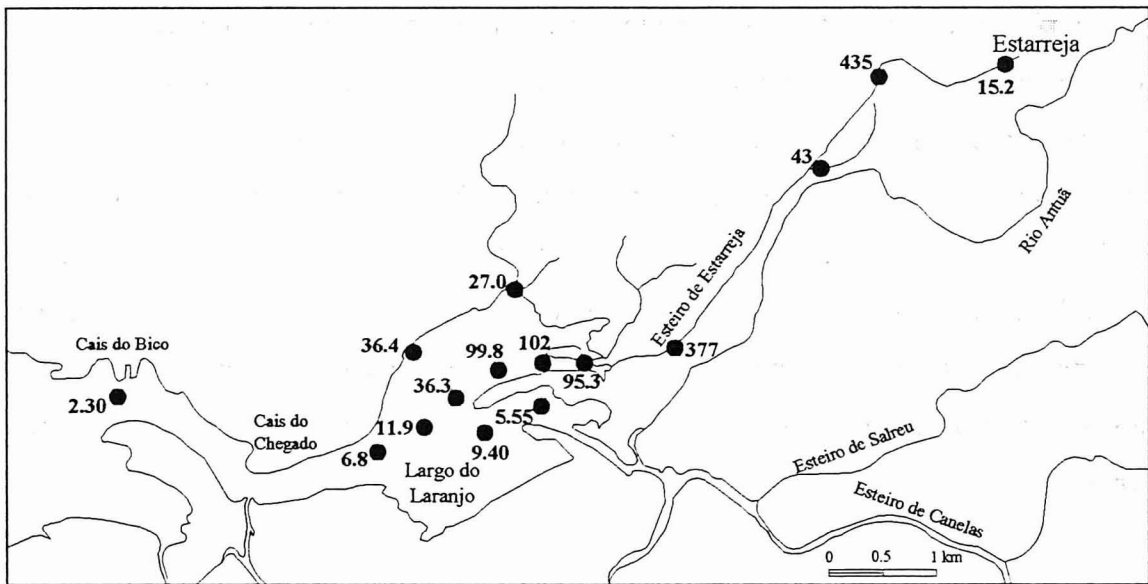


Figura 3.2.9. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja, Largo do Laranjo, Cais do Chegado e Cais do Bico em amostras recolhidas em 1984 e 1985 (Lucas *et al.*, 1986).

tratamento dos efluentes líquidos. A análise da Figura 3.2.7. permite verificar também que actualmente a concentração de mercúrio total nos sedimentos superficiais da área estudada é elevada, quando comparada com o valor de  $0.7 \mu\text{g g}^{-1}$ , aceite como um valor médio de concentração para os sedimentos da restante área da Ria (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986) e que os níveis actuais do metal nos sedimentos do Largo do Laranjo também são semelhantes ou superiores aos encontrados em estuários sujeitos a contaminação com mercúrio de origem antropogénica (Tabela 1.3.4., página 42).

As concentrações de todos os metais analisados nas amostras de sedimento de superfície recolhidas no Esteiro de Estarreja, apresentam valores mais elevados que na restante área amostrada; no Largo do Laranjo os valores de concentração decrescem para todos os metais com o aumento da distância ao fim do Esteiro, verificando-se os menores valores nas amostras recolhidas no Cais do Chegado e no Cais do Bico.

Admitindo para termo de comparação das concentrações de mercúrio nos sedimentos da área mais contaminada da Ria de Aveiro, um valor de  $0.7 \mu\text{g g}^{-1}$  (Hall *et al.*, 1985; Lucas *et al.*, 1986) e uma gama de concentrações correspondente a níveis pré-industriais de zinco, cobre e níquel nos sedimentos estuarinos, respectivamente, de 80 a  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , 25 a  $30 \mu\text{g g}^{-1}$  e 30 a  $40 \mu\text{g g}^{-1}$  (Vale, 1986), os resultados obtidos permitem verificar que em toda a área onde

foi efectuado o estudo, os sedimentos estão contaminados com mercúrio e também com zinco, mas que é apenas no Esteiro de Estarreja que se observaram concentrações de todos os metais, superiores aos níveis mencionados (as concentrações de zinco, cobre e níquel no Canal, na campanha de Abril de 1994, variaram respectivamente entre 378 e 1764  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 44 e 450  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 20 e 186  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Em Abril de 1994 o grau de contaminação com mercúrio dos sedimentos do Esteiro relativamente ao valor de base para a concentração do metal nos sedimentos da Ria, nas zonas afastadas da fonte principal de contaminação (0.7  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), corresponde a um incremento que variou entre 70 e 500 vezes. No Largo do Laranjo, as concentrações de cobre e níquel são da ordem de grandeza ou inferiores aos valores referidos como representativos de níveis pré-industriais (valores respectivamente entre 23 e 62  $\mu\text{g g}^{-1}$  e entre 15 e 27  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), o zinco tem concentrações em média duas ou três vezes superiores (209 e 493  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e o grau de contaminação com mercúrio diminui para incrementos da ordem das 6 a 40 vezes; no Cais do Chegado e no Cais do Bico as concentrações de todos os metais, são já inferiores aos níveis referidos (concentrações de 58 e 132  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 6.2 e 14  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 9.8 e 12  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente para o zinco, cobre e níquel), incluindo também as de mercúrio para o Cais do Bico (0.32  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Desta forma, pode considerar-se que a área do Largo do Laranjo constitui um possível problema relativamente à eventual contaminação de outras áreas da Ria com mercúrio e com zinco, mas que esta área não deve colocar problemas tão graves relativamente à presença de cobre e níquel. A análise dos níveis de contaminação dos sedimentos superficiais da área estudada com zinco, cobre e níquel foi feita tendo em consideração que o processo de extracção utilizado para remover estes metais dos sedimentos, apenas consegue extrair, em média, cerca de 74% do zinco, 72% do cobre e 56% do níquel, relativamente à quantidade total existente nas amostras analisadas.

Trabalhos publicados anteriormente (Vinhas, 1987b), apresentam valores para as concentrações dos metais mencionados, em amostras de sedimentos superficiais recolhidas em Agosto de 1986 no Canal do Chegado e no Largo do Laranjo, da mesma ordem de grandeza dos valores determinados nesses locais no âmbito deste trabalho. Os valores obtidos nos trabalhos anteriores (Vinhas, 1987b) referem-se também a concentrações determinadas na

fracção menor que  $63 \mu\text{m}$ ; em 1986, no Largo do Laranjo e no Canal do Chegado, os teores de zinco, cobre e níquel nos sedimentos eram, respectivamente,  $248$  e  $386 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $29$  e  $59 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $17$  e  $21 \mu\text{g g}^{-1}$  (Vinhas, 1987b). A comparação das concentrações destes metais nos sedimentos superficiais recolhidos em 1986 com os valores determinados nas amostras recolhidas em Abril de 1994, indica que em ambas as amostragens os valores são da mesma ordem de grandeza. Este facto evidencia que, contrariamente ao que se verificou com o mercúrio, não ocorreu um decréscimo dos teores dos outros metais na área estudada durante a última década, o que mais uma vez apoia a hipótese de que mais importante do que as alterações nas condições de sedimentação e ressuspensão, são as variações nas quantidades de metais descarregados no sistema estuarino que influenciam os níveis de contaminação e a sua evolução temporal.

Os resultados obtidos para os sedimentos superficiais recolhidos em Abril de 1994, indicam a existência de uma correlação significativa ( $r > 0.54$ ,  $P = 0.01$ ) entre a distribuição da concentração de mercúrio total nos sedimentos e a concentração de zinco ( $r = 0.98$ ), cobre ( $r = 0.93$ ) e níquel ( $r = 0.98$ ) para os locais amostrados, indicando uma variação semelhante das concentrações destes metais com a distância na área estudada.

A existência de uma área ampla no fim do Esteiro de Estarreja, que serve de bacia de sedimentação para os metais, devido a nessa área serem menores as trocas de água, contribui sem dúvida para diminuir a quantidade de metais que poderiam ser transportados a partir dos pontos de descarga dos efluentes industriais localizados no Esteiro de Estarreja. Para avaliar a importância desta área de sedimentação, é apenas necessário comparar as concentrações dos diversos metais junto ao fim do Esteiro, com as mesmas no Cais do Chegado e do Bico. No fim do Esteiro de Estarreja, as concentrações de mercúrio, zinco, cobre e níquel nos sedimentos são, respectivamente,  $63$ ,  $515$ ,  $64$  e  $39 \mu\text{g g}^{-1}$ ; no Cais do Chegado as concentrações decrescem, respectivamente, para  $2.3$ ,  $132$ ,  $14$  e  $12 \mu\text{g g}^{-1}$  e no Cais do Bico o decréscimo é para valores de  $0.3$ ,  $58$ ,  $6.2$  e  $9.8 \mu\text{g g}^{-1}$ , também respectivamente. Os valores apresentados mostram a importância relevante que as bacias de sedimentação podem ter na dispersão dos metais a partir de zonas contaminadas e indicam que o Largo do Laranjo constitui para a Ria de Aveiro um depósito de metais, que tem contribuído para diminuir a dispersão dos metais descarregados a montante pelos diversos efluentes industriais provenientes do complexo químico de Estarreja.



### 3.2.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS SEDIMENTOS NA DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO

#### 3.2.3.1. Características granulométricas dos sedimentos

Os resultados da caracterização granulométrica dos sedimentos superficiais amostrados em 1993 e 1994 no Esteiro de Estarreja, são apresentados na Figura 3.2.10.; esta figura representa a variação, ao longo do Esteiro, da quantidade de partículas com tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$ .

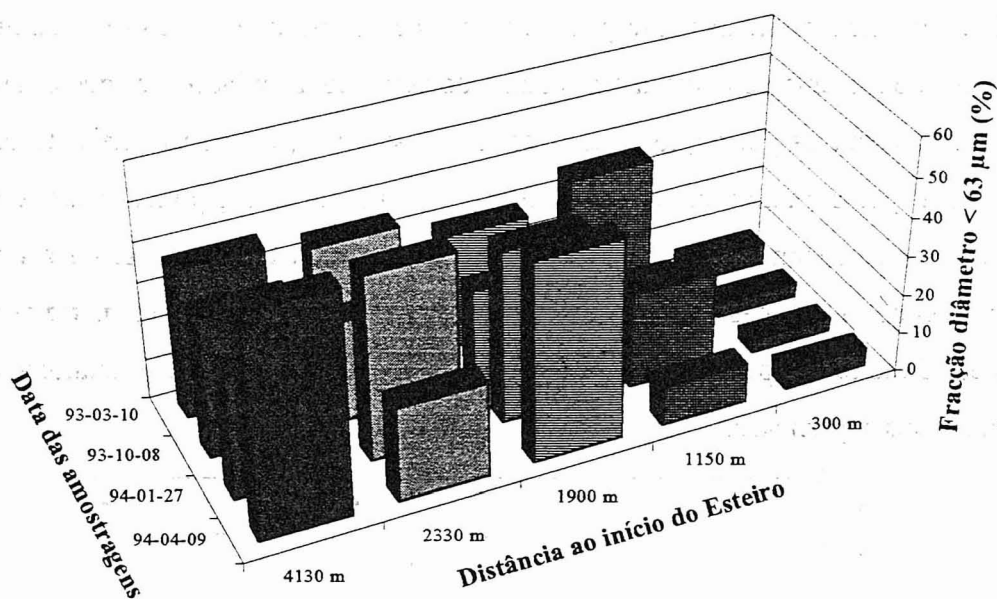


Figura 3.2.10. - Percentagem de partículas de tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

A percentagem de partículas de tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  tem uma tendência de variação ao longo do Canal, que corresponde a um aumento com a distância ao início do Esteiro; o local situado a 4130 m do Cais tem, em média, as maiores percentagens de partículas pequenas (média de 40% e coeficiente de variação de 28%). A análise da Figura 3.2.10. não permite identificar uma tendência sazonal de variação da quantidade de partículas finas nos sedimentos do Esteiro. As variações observadas neste parâmetro nas diversas amostragens devem estar principalmente relacionadas com as características da descarga de água doce e de matéria particulada no início do Canal e na sua confluência com o Esteiro Velho e com as características dos efluentes domésticos e industriais que ocorrem ao longo do Canal.

Na Figura 3.2.11. estão representados os valores máximos e mínimos das percentagens de partículas com tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  nos sedimentos recolhidos no Esteiro de Estarreja em 1993 e 1994. Relativamente ao tamanho das partículas que constituem os sedimentos do Esteiro de Estarreja, existem essencialmente duas regiões diferentes: os locais de amostragem situados no início do Esteiro, são caracterizados por partículas mais grosseiras e apresentam um intervalo mais pequeno entre o mínimo e o máximo valor determinados; a região a partir dos 1900 m até final do Esteiro, é constituída por material mais fino e teve variações mais relevantes na granulometria durante o período das amostragens. Os locais do início do Esteiro são mais influenciados directamente pelas diversas descargas que aí ocorrem durante todo o ano, originando movimento constante na coluna de água, contribuindo para que o tamanho das partículas sedimentadas por acção da gravidade seja superior; nos locais mais afastados deste tipo de descargas, durante períodos de menor velocidade da água, podem criar-se condições para que ocorra sedimentação das partículas finas. Estas partículas são mais facilmente ressuspendidas por acção das marés e dos ventos, o que permite explicar em parte as alterações verificadas durante o período de amostragem nas características granulométricas dos sedimentos mais superficiais.

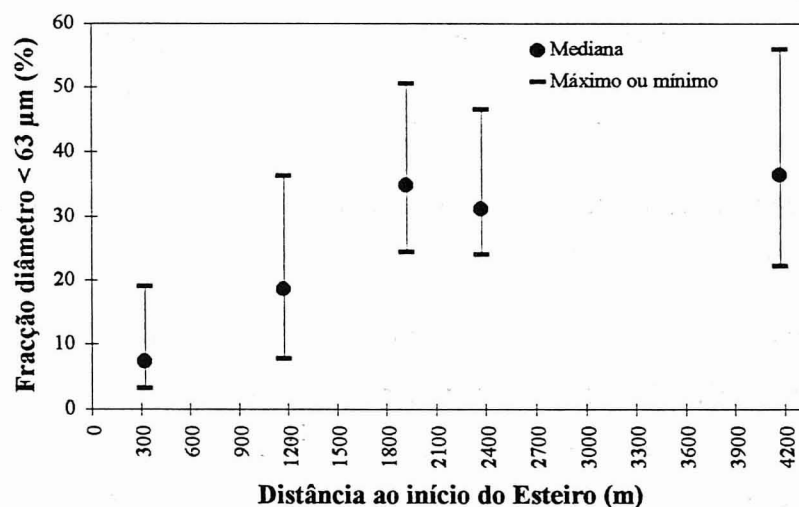


Figura 3.2.11. - Máximos e mínimos da percentagem de partículas de tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

Trabalhos efectuados sobre a presença de mercúrio em sistemas estuarinos (D'Itri, 1990), encontraram uma correlação significativa entre a concentração de mercúrio nos sedimentos e a respectiva quantidade de partículas finas. Esta situação não se verificou neste trabalho, mas o mesmo aconteceu também em outros estudos sobre contaminação com mercúrio de sedimentos (Taylor, 1983; Miserocchi *et al.*, 1993). Na amostragem efectuada em

Abril de 1994 ( $r > 0.54$ ,  $P = 0.01$ ), a correlação entre a concentração de mercúrio nos sedimentos e a correspondente quantidade de partículas com tamanho inferior a  $2 \mu\text{m}$  foi apenas de  $r = 0.46$ . Na área estudada, a concentração de mercúrio nos sedimentos depende principalmente da distância à descarga do efluente industrial que contém mercúrio e da quantidade de mercúrio descarregada por este efluente, não ocorrendo uma associação preferencial do mercúrio descarregado com a fracção mais fina dos sedimentos.

Os valores de correlação determinados para o zinco, cobre e níquel com a quantidade de partículas de tamanho inferior a  $2 \mu\text{m}$  foram, respectivamente,  $r = 0.43$ ,  $r = 0.63$  e  $r = 0.40$ ; estes resultados indicam um comportamento semelhante para o mercúrio, zinco e níquel nos sedimentos da área estudada, no que se relaciona com a associação às partículas mais finas; contudo, a correlação entre os parâmetros citados é significativa para o cobre, evidenciando uma associação deste metal com a fracção mais fina do sedimento e um comportamento diferente dos outros metais.

A Tabela 3.2.3. apresenta as concentrações de mercúrio total nos sedimentos recolhidos em Abril de 1994, na fracção total (tamanho das partículas menor que  $1 \text{ mm}$ ) e na fracção fina (tamanho menor que  $63 \mu\text{m}$ ). A localização dos pontos de amostragem pode ser observada na Figura 2.1.6.

A comparação da concentração de mercúrio na fracção total com os teores na fracção fina mostra que, para a maioria das amostras analisadas, os valores são da mesma ordem de grandeza. O factor de enriquecimento em mercúrio da fracção fina relativamente à fracção total é, em média, da ordem de 1.3 (coeficiente de variação de 31%), o que corresponde a um enriquecimento de 30% em mercúrio, verificado na fracção fina dos sedimentos (este valor médio de percentagem foi obtido considerando apenas as amostras em que ocorreu um enriquecimento em mercúrio na fracção fina relativamente à amostra total). Os valores médios apresentados excluem os dois primeiros locais de amostragem situados no início do Esteiro de Estarreja e os locais situados no Cais do Chegado e Cais do Bico; a exclusão destes locais relaciona-se com o facto de a percentagem de partículas de tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  ser, para todos eles, inferior a 10%, o que indica a presença de maiores quantidades de areia nas amostras relativamente à dos outros locais e contribui para que os respectivos factores de enriquecimento sejam superiores (valor médio de 4.4, com um coeficiente de variação de 18%). Trabalhos anteriores efectuados nos sedimentos da Ria (Lucas *et al.*, 1986) indicam um enriquecimento em mercúrio da fracção fina (correspondente à fracção menor que  $40 \mu\text{m}$ )

relativamente à fracção total do sedimento de 25%, ou seja, um valor médio semelhante ao determinado neste trabalho.

Tabela 3.2.3. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais recolhidos em Abril de 1994, em duas fracções granulométricas (1 mm e 63  $\mu\text{m}$ ).

Referência da amostra (Fig. pág. 82 e 85)	[Hg] fracção < 1 mm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] fracção < 63 $\mu\text{m}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Factor enriquecimento Hg
E <sub>1</sub>	9.1 ± 0.7	49 ± 1.6	5.4
E <sub>2</sub>	69 ± 1.5	246 ± 6	3.6
E <sub>3</sub>	291 ± 20	343 ± 29	1.2
E <sub>4</sub>	28 ± 1.7	64 ± 3.6	2.3
E <sub>5</sub>	62 ± 8.4	63 ± 3.2	1.0
S <sub>1</sub>	16 ± 1.1	27 ± 1.8	1.7
S <sub>2</sub>	15 ± 0.9	27 ± 0.6	1.8
S <sub>3</sub>	30 ± 2.3	24 ± 1.0	0.8
S <sub>4</sub>	2.5 ± 0.3	4.0 ± 0.1	1.6
S <sub>5</sub>	15 ± 1.0	14 ± 0.5	0.9
S <sub>6</sub>	8.4 ± 0.7	6.8 ± 0.4	0.8
S <sub>7</sub>	3.6 ± 0.3	3.9 ± 0.1	1.1
S <sub>8</sub>	5.7 ± 0.3	5.7 ± 0.2	1.0
S <sub>9</sub>	5.5 ± 0.5	7.5 ± 0.2	1.4
S <sub>10</sub>	5.1 ± 0.2	7.0 ± 0.1	1.4
S <sub>11</sub>	6.8 ± 0.2	7.9 ± 0.3	1.2
S <sub>12</sub>	0.56 ± 0.02	2.3 ± 0.07	4.1
S <sub>13</sub>	0.07 ± 0.02	0.32 ± 0.02	4.6

Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

Outros trabalhos também obtiveram resultados semelhantes para o enriquecimento em mercúrio da fracção mais fina dos sedimentos de outros sistemas estuarinos (Förstner and Wittmann, 1981; Baldi and D'Amato, 1986), tendo sido concluído que a ausência de diferenças relevantes entre a concentração de mercúrio na fracção total e fina dos sedimentos, se relaciona com o facto do metal se encontrar preferencialmente na forma de sulfureto de mercúrio (Förstner and Wittmann, 1981; Baldi and D'Amato, 1986).

A caracterização granulométrica em classes operacionais dos sedimentos superficiais amostrados em Abril de 1994, é apresentada na Tabela 3.2.4. A localização dos pontos de amostragem pode ser observada na Figura 2.1.6.

A Tabela 3.2.4. mostra que os sedimentos dos locais de amostragem situados no Esteiro de Estarreja a 300 e a 1150 m do Cais são essencialmente constituídos por areia (partículas com tamanho superior a 63  $\mu\text{m}$ ), respectivamente em 95 e 90%, sendo os

correspondentes diâmetros médios elevados (257 e 192  $\mu\text{m}$ ); os restantes locais amostrados até ao fim do Esteiro tem quantidades de areia menores (média de 57%, com um coeficiente de variação de 30%), maiores percentagens de silte (partículas com tamanho entre 63 e 2  $\mu\text{m}$ ) (média de 39%, com um coeficiente de variação de 38%) e diâmetros médios menores (média de 107  $\mu\text{m}$ , com um coeficiente de variação de 40%). Os sedimentos amostrados no Largo do Laranjo são constituídos, em média, por 58% de areia (coeficiente de variação de 27%), por 38% de silte (coeficiente de variação de 39%) e têm diâmetros médios de 127  $\mu\text{m}$  (coeficiente de variação de 79%); nestes sedimentos a quantidade de argilas (partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) é da ordem de 3% (coeficiente de variação de 41%). Os sedimentos recolhidos no Cais do Chegado e Cais do Bico são, em termos de granulometria, diferentes dos do Largo do Laranjo, apresentando uma quantidade de areia, respectivamente de 93 e 91% e diâmetros médios de 195 e 332  $\mu\text{m}$ .

*Tabela 3.2.4. - Classificação dos sedimentos superficiais em termos de granulometria, de amostras recolhidas em Abril de 1994 na Ria.*

Referência da amostra (Fig. pág. 82 e 85)	Areia ( $\varnothing > 63 \mu\text{m}$ ) (%)	Silte ( $2 \mu\text{m} < \varnothing < 63 \mu\text{m}$ ) (%)	Argila ( $\varnothing < 2 \mu\text{m}$ ) (%)
E <sub>1</sub>	95	4.5	0.3
E <sub>2</sub>	90	9.2	0.6
E <sub>3</sub>	50	40	10
E <sub>4</sub>	76	22	1.7
E <sub>5</sub>	44	53	3.1
S <sub>1</sub>	67	31	2.2
S <sub>2</sub>	84	15	1.3
S <sub>3</sub>	45	50	4.3
S <sub>4</sub>	76	23	1.7
S <sub>5</sub>	70	28	2.2
S <sub>6</sub>	44	53	3.2
S <sub>7</sub>	34	61	5.5
S <sub>8</sub>	40	57	2.9
S <sub>9</sub>	66	31	3.1
S <sub>10</sub>	60	36	4.4
S <sub>11</sub>	59	37	4.0
S <sub>12</sub>	93	6.8	0.7
S <sub>13</sub>	91	8.0	0.9

A análise global dos resultados da caracterização granulométrica efectuada nos sedimentos superficiais amostrados em Abril de 1994 na Ria, permite dizer que nos locais onde a velocidade da água induzida pelas marés (locais próximos do canal de navegação) ou por descargas pontuais, é maior, a granulometria das partículas que constituem os sedimentos é

também maior, verificando-se uma relação semelhante entre a granulometria e a velocidade da água para os locais onde esta circula com menor velocidade (locais de zonas intertidais). No Esteiro de Estarreja, o pequeno declive longitudinal, contribui para que ocorra deposição das partículas finas, principalmente ao longo das margens e para que a percentagem de partículas de diâmetro inferior a 63  $\mu\text{m}$  seja da ordem de 44% (coeficiente de variação de 39%) para os três últimos locais de amostragem do Canal.

A elevada percentagem de finos que constituem os sedimentos do Esteiro de Estarreja a partir de cerca de metade do seu percurso (média de 44% e coeficiente de variação de 39%), indica que a matéria particulada em suspensão dessa zona tem também elevadas quantidades de material de pequena granulometria. Uma conclusão semelhante pode ser retirada para os locais de amostragem situados no Largo do Laranjo, onde a quantidade de partículas nos sedimentos com tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  é também elevada (média de 42% e coeficiente de variação de 36%). O facto de a granulometria das partículas em suspensão ser baixa indica que estas podem permanecer em suspensão e ser transportadas por acção das marés para locais afastados da fonte de contaminação do metal, contribuindo para a sua dispersão no sistema.

### **3.2.3.2. Conteúdo de matéria orgânica total nos sedimentos**

Na Figura 3.2.12. estão representados os valores do conteúdo em matéria orgânica total dos sedimentos, expressos em termos de percentagem de perda de peso por calcinação a 500°C, determinados nas amostras recolhidas nas campanhas de amostragem efectuadas no Esteiro de Estarreja, na fracção menor que 63  $\mu\text{m}$ .

O conteúdo de matéria orgânica total nos sedimentos recolhidos no Esteiro tem valores da mesma ordem de grandeza para os locais amostrados: o local situado a 300 m teve um valor médio de 10.3% (coeficiente de variação de 20%); a 2330 m o valor médio é 8.4% (coeficiente de variação de 32%) e a 4130 m o valor médio é 11.1% (coeficiente de variação de 6%); nos locais situados a 1150 e 1900 m os valores médios são, respectivamente, 13.2% (coeficiente de variação de 15%) e 14.0% (coeficiente de variação de 14%). Se se compararem os valores do conteúdo em matéria orgânica dos sedimentos dos locais de amostragem situados no Esteiro, com os valores de oxigénio dissolvido das diversas descargas de água que ocorrem ao longo do Canal (Tabela 3.1.2.), verifica-se que os locais onde foram determinadas as maiores percentagens de matéria orgânica se situam próximo das descargas com os mais baixos teores em oxigénio e que se admitiu serem provenientes de efluentes domésticos ou de matadouros.

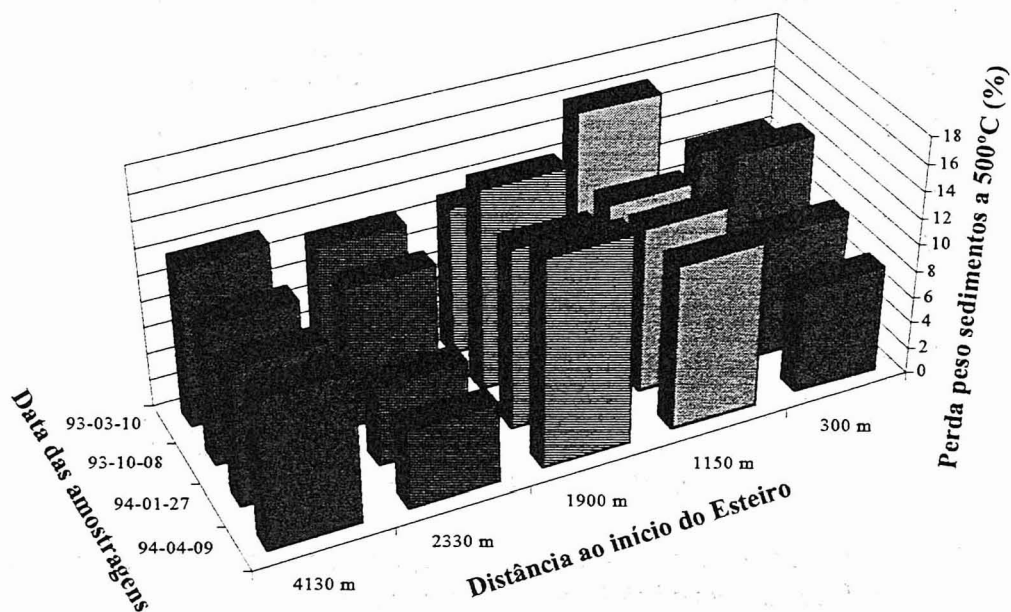


Figura 3.2.12. - Estimativa da matéria orgânica total (%) nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

Nas amostragens efectuadas no Esteiro, a percentagem de matéria orgânica apresenta, por vezes, uma diminuição, que deve ser provocada principalmente por variações no caudal de água doce e quantidade de partículas fluviais introduzidas no Esteiro com o desvio do Rio Antuã, ou então, devidas a variações ocasionais nas características das diversas descargas de água que existem ao longo do Canal. De uma maneira geral, os sedimentos podem considerar-se como tendo conteúdos elevados de matéria orgânica total.

Na Figura 3.2.13. estão representados os valores máximos e mínimos das percentagens de matéria orgânica total dos sedimentos recolhidos no Esteiro de Estarreja em 1993 e 1994. Pode verificar-se que ocorreram variações nos conteúdos em matéria orgânica da fracção menor que 63  $\mu\text{m}$ , para o mesmo local, durante o período de amostragem, sendo esta menor para o local situado no fim do Esteiro. Estas variações devem estar associadas com o tipo e quantidade de descargas efectuadas para o Esteiro durante o período de recolha das amostras.

Na Figura 3.2.14. está representada a relação entre a concentração de mercúrio total nos sedimentos e o respectivo conteúdo em matéria orgânica (perda de peso por calcinação a 500°C da fracção menor que 63  $\mu\text{m}$ ), para as amostras recolhidas em diversas épocas do ano no Esteiro de Estarreja e para as amostras recolhidas no Largo do Laranjo em Abril de 1994.

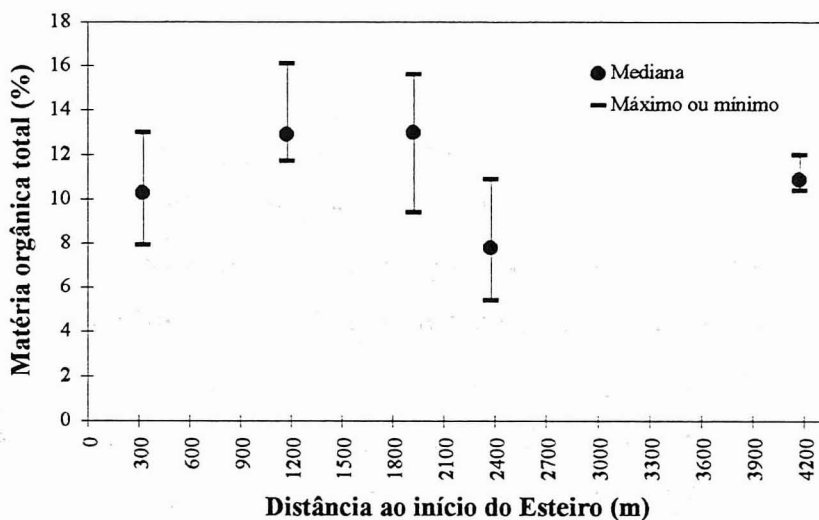


Figura 3.2.13. - Máximos e mínimos da percentagem de matéria orgânica total nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja.

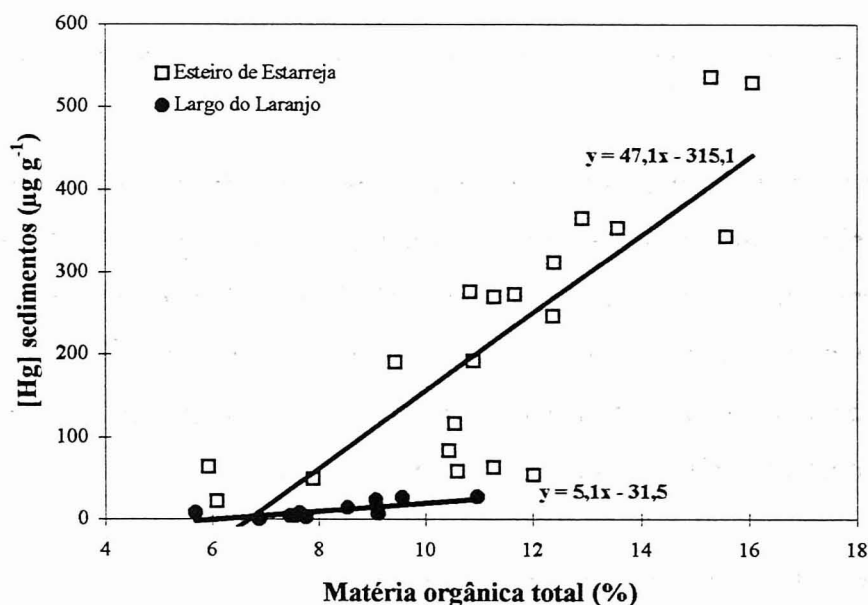


Figura 3.2.14. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais e correspondentes conteúdos em matéria orgânica em amostras recolhidas no Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo.

As amostras recolhidas no Largo do Laranjo têm uma correlação significativa ( $r = 0.81$ ) entre os dois parâmetros citados e representam a situação verificada à data da amostragem, para locais afastados da influência directa da descarga do efluente industrial. As amostras recolhidas no Esteiro de Estarreja, apesar de apresentarem uma correlação entre os dois parâmetros semelhante à anterior ( $r = 0.82$ ), correspondem a amostras recolhidas mais próximo da descarga do efluente industrial contendo mercúrio, devendo por isso representar uma situação relacionada com a presença de mercúrio em quantidades elevadas no sistema



aquático. Os valores determinados no Esteiro de Estarreja (declive = 47.1), porque correspondem a uma situação de maior contaminação com mercúrio, dão origem a uma recta com um declive cerca de 10 vezes superior à do Largo do Laranjo (declive = 5.1). Uma situação semelhante foi encontrada em outros trabalhos para a relação entre o conteúdo de matéria orgânica e a concentração de mercúrio nos sedimentos (Förstner and Wittmann, 1981), para locais próximos e afastados de uma fonte importante do metal.

A correlação significativa ( $r > 0.52$ ,  $P = 0.01$  para as campanhas realizadas no Esteiro de Estarreja e  $r > 0.54$ ,  $P = 0.01$  para a campanha efectuada em Abril de 1994) existente entre a concentração de mercúrio nos sedimentos e o respectivo conteúdo em matéria orgânica, permite dizer que nos sedimentos o elemento se encontra em parte associado à matéria orgânica; vários outros trabalhos (Rae and Aston, 1981; Förstner and Wittmann, 1981; Rae and Aston, 1982; Seritti *et al.*, 1982; Duinker, 1983; Baldi and Bargagli, 1984; Lindqvist *et al.*, 1984; Rada *et al.*, 1986; Cossa and Noël, 1987; D'Itri, 1990; Bilinski *et al.*, 1992; Drabaek and Iverfeldt, 1992; Tappin *et al.*, 1995) encontraram uma boa correlação entre estes dois parâmetros, o que tem sido justificado pela afinidade do mercúrio pelas partículas de matéria orgânica e pela elevada capacidade das substâncias húmicas para se associarem ao mercúrio. Uma correlação elevada entre os dois parâmetros citados, indica que a matéria orgânica tem um papel importante na distribuição (transporte e deposição) do mercúrio no sistema aquático (Lindberg *et al.*, 1975; Förstner and Wittmann, 1981).

A concentração de zinco e cobre nos sedimentos das campanhas realizadas no Esteiro de Estarreja, tem uma correlação significativa ( $r > 0.54$ ,  $P = 0.01$ ) com o teor em matéria orgânica, respectivamente de  $r = 0.77$  e de  $r = 0.82$ ; a correlação obtida para o níquel não é estatisticamente significativa ( $r = 0.27$ ). Nos sedimentos recolhidos em Abril de 1994, a correlação entre os parâmetros referidos é estatisticamente significativa ( $r > 0.52$ ,  $P = 0.01$ ) para o zinco ( $r = 0.83$ ), cobre ( $r = 0.81$ ) e para o níquel ( $r = 0.82$ ).

A correlação significativa encontrada neste trabalho entre a concentração dos metais e o correspondente conteúdo em matéria orgânica, sugere que a matéria orgânica exerce um controlo importante no comportamento dos metais na zona estudada. A boa correlação obtida também para os outros metais nas mesmas amostras de sedimento em que se analisou o mercúrio, indica mais uma vez um comportamento semelhante ao deste metal, no que se

relaciona com a associação dos metais com as partículas de matéria orgânica presentes no sistema estudado.

### 3.2.4. ASSOCIAÇÃO DO MERCÚRIO COM OS DIFERENTES CONSTITUINTES DA MATÉRIA PARTICULADA

As extracções selectivas efectuadas nas amostras de matéria particulada recolhidas no Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo em Abril de 1994, permitiram avaliar as principais fracções constituintes da matéria particulada com as quais o mercúrio se associa predominantemente na área onde se fez este estudo.

Os valores de concentração de mercúrio, sulfuretos, ferro e manganês são apresentados na Tabela 3.2.5., para algumas das amostras recolhidas em Abril de 1994 no Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo. A extracção da matéria particulada suspensa e sedimentada com a solução de HCl remobiliza para a solução o metal associado principalmente com formas de enxofre reduzido presentes nestas zonas (Allen *et al.*, 1993), mas também o associado aos óxidos de ferro e manganês e aos carbonatos. Os resultados de concentração de mercúrio extraído da fracção particulada com esta solução são apresentados como percentagem do valor de concentração de mercúrio total determinado na mesma amostra.

Tabela 3.2.5. - Percentagem de mercúrio extraído com HCl relativamente ao total, concentrações de sulfureto ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), ferro ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e manganês ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) na fracção particulada em suspensão e nos sedimentos em amostras recolhidas em Abril de 1994.

Amostra	Hg extraído com HCl (% do Hg total)		[S <sup>2-</sup> ] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		[Fe] ( $\text{mg g}^{-1}$ )		[Mn] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
	Mat. suspensa	Sedi-mentos	Mat. suspensa	Sedi-mentos	Mat. suspensa	Sedi-mentos	Mat. suspensa	Sedi-mentos
Esteiro - 300 m	68	61	< 0.01	--	6.7 ± 0.5	--	2482 ± 61	--
Esteiro - 2330 m	84	72	--	--	25 ± 0.3	--	3778 ± 13	--
Esteiro - 4130 m	88	76	--	--	4.9 ± 0.3	3.9 ± 0.1	793 ± 32	18 ± 3
Laranjo - S <sub>1</sub>	--	69	< 0.01	970 ± 22	5.2 ± 0.3	2.2 ± 0.2	694 ± 23	13 ± 4
Laranjo - S <sub>3</sub>	87	73	< 0.01	905 ± 34	6.0 ± 0.2	2.4 ± 0.1	619 ± 42	19 ± 2
Laranjo - S <sub>7</sub>	92	76	--	--	--	--	--	--
Laranjo - S <sub>8</sub>	--	85	< 0.01	1020 ± 27	6.9 ± 0.1	2.7 ± 0.2	548 ± 14	17 ± 2

-- Determinações não efectuadas; valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

A análise da Tabela 3.2.5. permite dizer, de uma maneira geral, o seguinte: a extracção com HCl mobiliza para a solução uma quantidade superior de metal da matéria particulada em suspensão que dos sedimentos; a matéria particulada em suspensão tem menores

concentrações de sulfuretos que os sedimentos do mesmo local de amostragem, devido a prevalecerem condições mais oxidantes na coluna de água; as concentrações de ferro e manganês presentes na fracção particulada na forma de óxidos hidratados (provenientes da extracção com ácido acético e hidrocloreto de hidroxilamina) indicam que os valores de concentração são superiores na fracção particulada em suspensão relativamente aos determinados nos mesmos locais para a fracção sedimentada.

Os resultados obtidos para a extracção com HCl, indicam que na matéria particulada em suspensão das amostras analisadas, o mercúrio se deve encontrar associado principalmente com as partículas de óxidos de ferro e manganês. Os óxidos de ferro e manganês hidratados foram identificados em outros trabalhos (Förstner and Wittmann, 1981) como fracções que influenciam de forma relevante o comportamento dos metais em sistemas aquáticos, uma vez que as partículas ou colóides destes óxidos tem propriedades muito adsortivas (Morris and Bale, 1979).

Nos sedimentos superficiais do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo (amostras S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>7</sub> e S<sub>8</sub>, Figura 2.1.6.) o mercúrio deve estar associado predominantemente com os sulfuretos; o produto de solubilidade do sulfureto de mercúrio é baixo ( $K_{sp} = 10^{-53}$ ) e para os níveis de concentração de formas de enxofre reduzido determinadas nos sedimentos analisados, serão necessárias concentrações de mercúrio inferiores às nanogramas por grama de sedimento para que ocorra formação do sulfureto insolúvel (D'Itri, 1990). As concentrações de formas de enxofre reduzidas determinadas nos sedimentos da Ria de Aveiro, podem ser consideradas elevadas se comparadas com valores publicados para outros sistemas estuarinos (Allen *et al.*, 1993).

A existência de concentrações elevadas de formas de enxofre reduzido nos sedimentos da área estudada é devida à descarga de quantidades relevantes de sulfatos no efluente de uma unidade industrial localizada no complexo de Estarreja e que é transportado e descarregado conjuntamente com o efluente da indústria de cloro e soda cáustica, a cerca de 300 m do Cais do Esteiro. Na ausência de oxigénio a redução bacteriana da matéria orgânica reduz os sulfatos descarregados a sulfureto de hidrogénio (Thamdrup *et al.*, 1994) e a outros compostos de enxofre reduzido (Allen *et al.*, 1993); nestas condições, os óxidos de ferro são reduzidos e as partículas de ferro podem reagir com o sulfureto de hidrogénio para formar uma variedade de minerais de sulfureto de ferro (Allen *et al.*, 1993), criando-se também condições adequadas à

formação de compostos insolúveis entre formas de enxofre reduzido e os metais, tais como o mercúrio. Nos sedimentos de toda a área estudada prevalecem condições anóxicas, que podem ser identificadas pela cor escura dos sedimentos logo após os primeiros milímetros; o sulfureto de ferro amorfo é a fracção responsável pela cor preta de sedimentos anóxicos (Allen *et al.*, 1993). Em sedimentos com condições anóxicas, a redução dos óxidos de ferro e manganês faz com que estes elementos deixem de ter capacidade para adsorver os metais (Stumm and Morgan, 1981).

A elevada correlação existente na área estudada entre as concentrações de mercúrio nos sedimentos e o respectivo conteúdo em matéria orgânica ( $r \approx 0.8$ ), permite admitir que a matéria orgânica seja o constituinte dos sedimentos ao qual o mercúrio que não se encontra associado com os sulfuretos se associe também de forma preferencial.

Na matéria particulada em suspensão do início do Largo do Laranjo (F<sub>1</sub>) e do Cais do Chegado (F<sub>2</sub>), (Figura 2.1.5.), foram determinados alguns valores de matéria orgânica total nas amostras recolhidas em Abril de 1994, indicando os resultados percentagens que variaram entre 21 e 42% para o local F<sub>1</sub> e entre 25 e 32% para o local F<sub>2</sub>, o que permite que também se admita que na fracção particulada em suspensão, a matéria orgânica tenha uma acção importante na fixação do mercúrio presente na coluna de água.

### **3.2.5. EVOLUÇÃO DOS NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO COM MERCÚRIO DOS SEDIMENTOS**

A variação vertical da concentração dos metais nos sedimentos tem sido directamente relacionada com a quantidade do metal presente no sistema aquático à data de deposição da camada de sedimento analisada (Vale, 1986; Miserocchi *et al.*, 1993). O perfil vertical típico de um contaminante apresenta um valor pequeno de concentração para a maior profundidade, um aumento de concentração que coincide com o início da descarga industrial do metal, um valor máximo e depois uma diminuição contínua da concentração até à superfície do sedimento, que começa quando diminuem ou terminam as descargas do metal (Miserocchi *et al.*, 1993). Quando a taxa de sedimentação é uniforme, a variação da concentração de mercúrio em profundidade é determinada pela evolução da descarga industrial de mercúrio, pela advecção lateral, pela mistura vertical dos sedimentos (Miserocchi *et al.*, 1993) e possivelmente também pela remobilização após sedimentação.

Dois dos sedimentos de profundidade recolhidos na Ria de Aveiro, apresentam perfis de variação da concentração de mercúrio semelhantes ao descrito, mas os outros dois apresentam variações aleatórias. As concentrações de mercúrio total nos sedimentos de profundidades diversas que seguidamente se apresentam, correspondem sempre a valores na fracção total das amostras (< 1 mm). A Tabela 3.2.6. apresenta os valores de concentração total de mercúrio determinados nos sedimentos de profundidade, em amostras recolhidas na área de maior contaminação.

*Tabela 3.2.6. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em sedimentos de várias profundidades de diversos locais da Ria.*

Profundidade (cm)	[Hg] C <sub>1</sub>	[Hg] C <sub>2</sub>	[Hg] C <sub>3</sub>	[Hg] C <sub>4</sub>
0.5	49 ± 2.1	17 ± 0.9	5.1 ± 0.36	3.3 ± 0.19
1.5	46 ± 2.4	23 ± 1.5	5.7 ± 0.38	3.5 ± 0.29
4.5	--	27 ± 1.2	--	--
7.5	--	38 ± 1.6	--	--
10.5	59 ± 5.9	31 ± 0.4	7.4 ± 0.42	2.9 ± 0.19
12.5	--	36 ± 1.2	--	--
14.5	--	34 ± 1.0	--	--
16.5	--	14 ± 1.6	--	--
18.5	--	13 ± 0.9	--	--
20.5	40 ± 2.3	6.7 ± 0.30	12 ± 0.4	4.8 ± 0.21
30.5	29 ± 2.0	0.21 ± 0.01	19 ± 0.8	4.5 ± 0.17
40.5	60 ± 3.4	0.05 ± 0.01	35 ± 3.0	8.1 ± 0.36
45.5	--	0.07 ± --	--	--
50.5	4.1 ± 0.33	--	28 ± 1.7	6.8 ± 0.20
60.5	0.10 ± 0.02	--	1.7 ± 0.08	6.9 ± 0.40
70.5	1.8 ± 0.02	--	--	5.0 ± 0.16
80.5	--	--	--	7.8 ± 0.46

*C1 - Fim do Esteiro de Estarreja; C2 - Início do Largo do Laranjo;  
C3 - Aproximadamente no centro do Largo do Laranjo; C4 - Cais do Chegado.  
Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.*

### 3.2.5.1. Concentrações de mercúrio em sedimentos de diversas profundidades

Na Figura 3.2.15. são apresentados os perfis verticais de concentração de mercúrio nas amostras de sedimento recolhidas em profundidade. A localização dos pontos de amostragem dos sedimentos de profundidade pode ser observada na Figura 2.1.7., da página 85. A Tabela 3.2.7. apresenta as percentagens de partículas inferiores a 63  $\mu\text{m}$  e de matéria orgânica total (obtida por perda de peso após calcinação a 500°C da fracção menor que 1 mm) determinadas nos sedimentos de diversas profundidades.

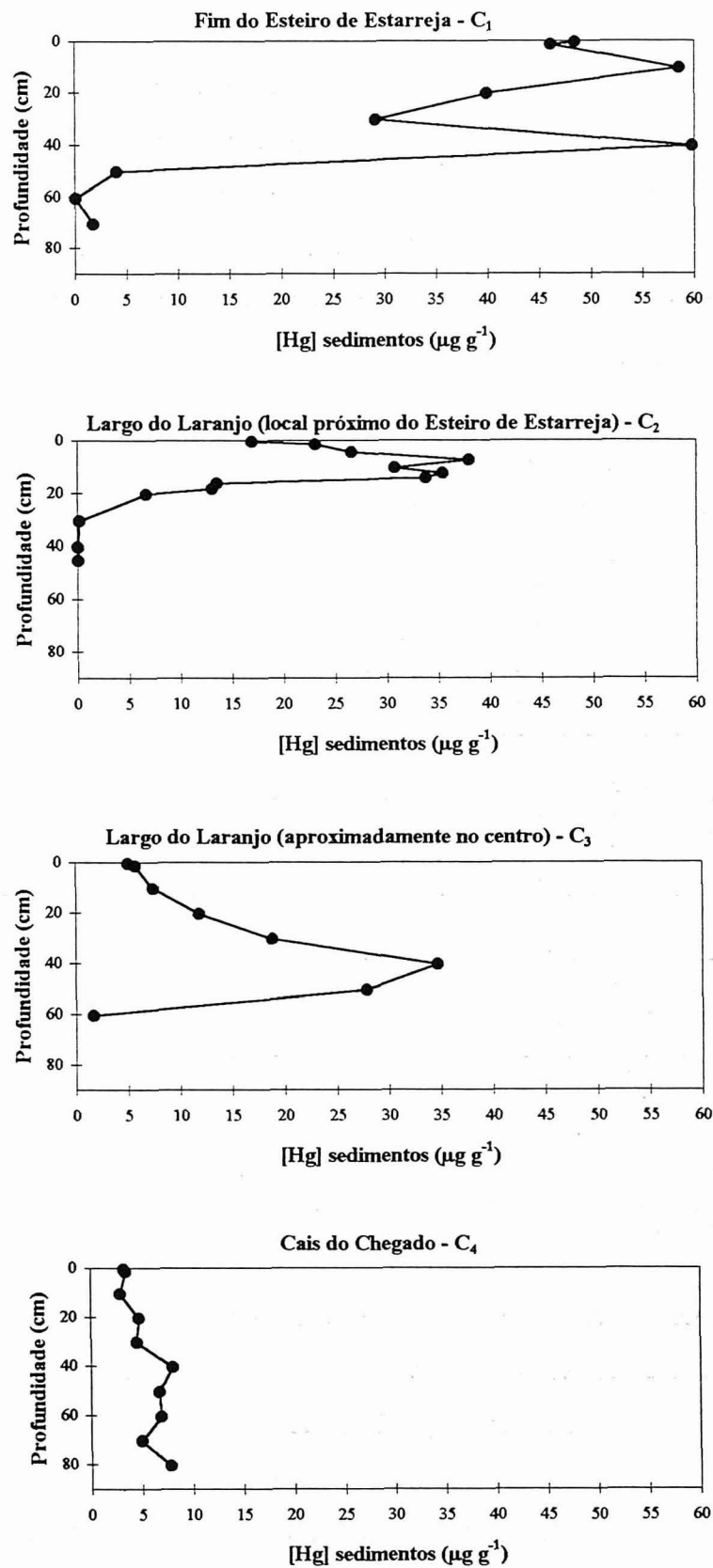


Figura 3.2.15. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos de profundidade de diferentes locais: fim do Esteiro de Estarreja (C<sub>1</sub>); início do Largo do Laranjo (C<sub>2</sub>); aproximadamente no centro do Largo do Laranjo (C<sub>3</sub>); Cais do Chegado (C<sub>4</sub>).

Tabela 3.2.7. - Percentagem de partículas de tamanho inferior a 63 µm e de matéria orgânica nos sedimentos de diversas profundidades recolhidos na área mais contaminada com mercúrio da Ria.

Profundidade (cm)	C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>		C <sub>4</sub>	
	Matéria orgânica (%)	Partículas Ø < 63 µm (%)	Matéria orgânica (%)	Partículas Ø < 63 µm (%)	Matéria orgânica (%)	Partículas Ø < 63 µm (%)	Matéria orgânica (%)	Partículas Ø < 63 µm (%)
0.5	10.9 ± 0.2	53 ± 0.6	11.5 ± 0.1	61 ± 0.7	9.2 ± 0.2	58 ± 1.4	8.0 ± 0.2	8.2 ± 0.6
1.5	10.8 ± 0.06	55 ± 0.4	12.0 ± 0.08	55 ± 0.4	9.8 ± 0.08	60 ± 0.7	7.4 ± 0.2	9.1 ± 1.2
4.5	--	--	13.0 ± 0.07	76 ± 0.9	--	--	--	--
7.5	--	--	13.4 ± 0.07	65 ± 1.1	--	--	--	--
10.5	11.5 ± 0.3	52 ± 0.5	11.2 ± 0.3	69 ± 0.5	9.5 ± 0.2	62 ± 1.2	7.2 ± 0.1	8.0 ± 0.6
12.5	--	--	11.7 ± 0.2	70 ± 0.6	--	--	--	--
14.5	--	--	11.9 ± 0.09	66 ± 0.5	--	--	--	--
16.5	--	--	10.0 ± 0.08	35 ± 0.4	--	--	--	--
18.5	--	--	11.3 ± 0.1	59 ± 0.6	--	--	--	--
20.5	10.5 ± 0.3	62 ± 0.7	10.8 ± 0.09	60 ± 0.3	10.3 ± 0.2	62 ± 0.6	7.5 ± 0.08	9.5 ± 1.1
30.5	10.3 ± 0.2	59 ± 0.4	11.6 ± 0.05	80 ± 0.7	10.6 ± 0.3	63 ± 0.8	7.8 ± 0.1	9.2 ± 0.7
40.5	11.4 ± 0.2	58 ± 0.8	11.4 ± 0.06	54 ± 0.7	11.4 ± 0.2	65 ± 0.5	8.3 ± 0.2	9.7 ± 0.4
45.5	--	--	10.5 ± 0.1	26 ± 0.7	--	--	--	--
50.5	10.2 ± 0.05	45 ± 0.6	--	--	9.8 ± 0.1	64 ± 0.9	7.8 ± 0.1	9.0 ± 0.3
60.5	10.6 ± 0.1	39 ± 0.5	--	--	8.8 ± 0.1	53 ± 0.6	7.4 ± 0.3	8.9 ± 0.7
70.5	10.5 ± 0.2	42 ± 0.7	--	--	--	--	7.2 ± 0.05	8.7 ± 1.0
80.5	--	--	--	--	--	--	7.0 ± 0.1	9.1 ± 0.9

C1 - Fim do Esteiro de Estarreja; C2 - Início do Largo do Laranjo; C3 - Aproximadamente no centro do Largo do Laranjo; C4 - Cais do Chegado. Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

O sedimento de profundidade C<sub>1</sub>, recolhido no fim do Esteiro de Estarreja, tinha cerca de 71 cm de comprimento. A concentração vertical de mercúrio nesta amostra variou entre 0.1 e 60 µg g<sup>-1</sup>. O sedimento apresenta um enriquecimento em mercúrio mais relevante a partir dos 40 cm. Na superfície a concentração do metal é de 49 µg g<sup>-1</sup>. A partir dos 10 cm e até à superfície, verifica-se um decréscimo gradual de concentração. No sedimento de profundidade C<sub>1</sub> a concentração vertical de mercúrio variou de uma forma irregular, com camadas de sedimento com concentrações de mercúrio maiores, seguidas de outras de concentrações inferiores. Contudo, os teores de mercúrio podem ser considerados elevados em toda a coluna de sedimento.

Neste sedimento de profundidade, acima dos 40 cm a percentagem de partículas com tamanho inferior a 63 µm é de 57% (coeficiente de variação de 7%), indicando elevada quantidade de sedimentos finos. Na camada abaixo dos 50 cm, a percentagem de partículas finas diminuiu, para um valor médio de 42% (coeficiente de variação de 7%), indicando a existência de sedimentos mais arenosos. O conteúdo em matéria orgânica total dos sedimentos de diversas profundidades é da mesma ordem de grandeza, com um valor médio de 10.7% (coeficiente de variação de 5%), evidenciando que relativamente a este parâmetro as características dos sedimentos depositados ao longo do tempo não se alteraram de forma relevante. Neste sedimento de profundidade a correlação ( $r > 0.75$ ;  $P = 0.01$ ) entre os valores de concentração de mercúrio nos sedimentos e os respectivos conteúdos em matéria orgânica ( $r = 0.77$ ) e em partículas finas ( $r = 0.76$ ) é significativa, indicando que estes parâmetros tem alguma influência na distribuição do metal em profundidade.

A realização de dragagens no Esteiro de Estarreja (Hall *et al.*, 1985) deve ter alterado as condições de sedimentação que se verificavam antes e depois desta operação e misturado camadas de sedimento com diferente contaminação em mercúrio. Também a descarga de água doce que é feita no início do Esteiro desde 1992, contendo por vezes elevadas quantidades de partículas em suspensão, contribuiu para alterar as condições de sedimentação nesta zona e em zonas próximas. Estes são alguns dos aspectos que podem ter contribuído para as variações de granulometria e de concentração de mercúrio observadas no sedimento de profundidade C<sub>1</sub>.

No sedimento de profundidade C<sub>2</sub>, recolhido no início do Largo do Laranjo, o sedimento da camada mais superficial está menos enriquecido em mercúrio, relativamente aos sedimentos depositados em camadas mais profundas. Este sedimento de profundidade tinha um



comprimento de 46 cm. Os sedimentos das camadas entre os 15 e os 8 cm apresentaram os valores de concentração de mercúrio mais elevados, respectivamente de 34 e 38  $\mu\text{g g}^{-1}$ . As concentrações vão depois diminuindo em profundidade até à superfície. Nos primeiros 5 cm de sedimento foi verificado um decréscimo mais acentuado da concentração de mercúrio, de 27 para 17  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Neste sedimento de profundidade verifica-se uma diminuição gradual da concentração de mercúrio desde os 15 até aos 46 cm, atingindo-se valores próximos dos níveis considerados de base nos sedimentos de maior profundidade (0.07  $\mu\text{g g}^{-1}$  aos 46 cm).

A observação visual deste sedimento de profundidade mostrou que era constituído principalmente por sedimentos finos, não apresentava camadas de material mais grosseiro, tendo sido encontrada uma amêijoia cerca dos 10 cm. No sedimento de profundidade C<sub>2</sub> as variações do conteúdo em matéria orgânica e da fracção de partículas com tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  com a profundidade, são pequenas, com valores médios, respectivamente de 11.5% (coeficiente de variação de 8%) e de 60% (coeficiente de variação de 25%). A correlação entre estes dois parâmetros ( $r = 0.42$ , para a percentagem da fracção fina e  $r = 0.60$  para a matéria orgânica) e a concentração de mercúrio ( $r > 0.63$ ;  $P = 0.01$ ) não é, ao contrário do que acontecia no sedimento de profundidade anterior, significativa, indicando uma menor influência destes factores na distribuição do metal em profundidade.

O facto de o máximo de concentração do metal estar apenas a uma profundidade entre os 15 e os 8 cm, deve-se a que a sua recolha, apesar de ter sido feita numa zona de sedimentação uniforme, se encontrar próxima do local onde recentemente foi colocado um tubo de transporte de gás para uma empresa do complexo industrial de Estarreja; as obras efectuadas no local para colocar o referido tubo, podem ter removido parte do sedimento mais superficial dos locais próximos e contribuído para que a coluna de sedimento seja actualmente menor.

O sedimento de profundidade C<sub>3</sub>, recolhido aproximadamente no centro da zona do Largo do Laranjo, até uma profundidade de 61 cm, tem uma variação vertical das concentrações de mercúrio semelhante à do sedimento de profundidade C<sub>2</sub>, com um valor baixo de concentração na camada mais profunda (61 cm), um aumento dos valores até se atingir um máximo de 35  $\mu\text{g g}^{-1}$  aos 41 cm (máximo a uma profundidade maior que em C<sub>2</sub>) e depois uma diminuição progressiva dos teores de mercúrio nos sedimentos até à superfície. Junto à superfície os sedimentos têm concentrações de 5  $\mu\text{g g}^{-1}$ . De realçar, o decréscimo mais acentuado, verificado na concentração de mercúrio nas camadas mais superficiais.

Neste sedimento de profundidade a variação vertical do conteúdo em matéria orgânica (média de 9.9%, com um coeficiente de variação de 8%) e de partículas com tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  (média de 61%, com um coeficiente de variação de 6%) é pequena, indicando que os sedimentos que foram sendo sucessivamente depositados tinham características semelhantes. Neste sedimento de profundidade, tal como em C<sub>1</sub>, existe uma correlação significativa ( $r > 0.79$ ;  $P = 0.01$ ) entre as concentrações de mercúrio nos sedimentos e as respectivas percentagens de matéria orgânica ( $r = 0.81$ ) e de partículas finas ( $r = 0.81$ ).

Uma vez que neste sedimento de profundidade se verifica uma diminuição gradual da concentração de mercúrio com a profundidade (desde os 41 até aos 61 cm), pode considerar-se que ele contém o registo sedimentar da zona onde foi recolhido, correspondendo os sedimentos mais profundos a partículas sedimentadas em períodos de menores descargas industriais contendo mercúrio. A maior quantidade de metal determinada na camada situada a 41 cm, pode eventualmente representar a deposição de partículas durante os períodos de rejeição e descarga de efluente industrial com maiores quantidades do metal. Este sedimento de profundidade é, de todos os que foram recolhidos no âmbito deste trabalho, o que melhor regista a evolução da contaminação industrial com mercúrio dos sedimentos da área estudada, principalmente porque o seu local de recolha está muito afastado dos pontos onde foram provocadas alterações pontuais na taxa de sedimentação.

Nos sedimentos de profundidade do local C<sub>4</sub>, recolhidos no Cais do Chegado, os sedimentos depositados a maiores profundidades (81 cm), apresentam também elevados valores de concentração de mercúrio (8  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), dando origem a um perfil vertical com diversos máximos e mínimos de pequena amplitude, com concentrações da mesma ordem de grandeza ao longo de todo o perfil. Estes resultados sugerem uma mistura de material de composição diferente ou um mecanismo de deposição diferente para este local. Os sedimentos dos primeiros 40 cm apresentam concentrações de mercúrio da ordem dos 6 a 8  $\mu\text{g g}^{-1}$ , verificando-se a partir dos 30 cm um decréscimo para 3 a 4  $\mu\text{g g}^{-1}$ . O sedimento de profundidade C<sub>4</sub> pode considerar-se regular quanto à distribuição vertical das concentrações de mercúrio; desde a superfície até à profundidade de 81 cm, os sedimentos apresentam concentrações de mercúrio relativamente uniformes, variando apenas entre 2.9 e 8.1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , podendo estes teores ser considerados baixos em toda a coluna de sedimentos, quando comparados com os dos outros locais amostrados. No sedimento de profundidade C<sub>4</sub> verificou-se ainda que a concentração de mercúrio era muito uniforme nos primeiros 10 cm;

isto pode ser devido a homogeneização desta camada superficial de sedimentos, pelos organismos bentónicos ou por acção das correntes de água induzidas pela maré. Neste local o valor mínimo de concentração não atingiu níveis tão baixos como nos outros locais de amostragem. A observação visual do sedimento de profundidade recolhido na zona do Cais do Chegado (C<sub>4</sub>), mostrou a existência de grãos de areia misturados com sedimentos finos na mesma camada. Este facto deve ser devido a alterações ocorridas nas condições de sedimentação que existiram nesta zona ao longo do tempo.

No sedimento de profundidade C<sub>4</sub> a variação vertical do conteúdo em matéria orgânica (média de 7.6%, com um coeficiente de variação de 5%) e em partículas de tamanho inferior a 63 µm (média de 8.9%, com um coeficiente de variação de 6%) é pequena, indicando composição semelhante para o material que foi sucessivamente sedimentando, ou ocorrência de processos de mistura aquando das alterações diversas a que a zona foi sujeita. Os sedimentos deste local têm os valores mais baixos de percentagem de matéria orgânica e de partículas finas, comparativamente com os outros sedimentos de profundidade recolhidos na mesma data; este facto deve estar directamente associado com a sua localização, pois na zona onde foi recolhido a velocidade da água é sempre maior. A correlação entre as concentrações de mercúrio e a quantidade de matéria orgânica ( $r = 0.14$ ), assim como com a quantidade de partículas finas ( $r = 0.61$ ) não é significativa ( $r > 0.72$ ;  $P = 0.01$ ) neste local, o que evidencia pequena influência destes parâmetros na distribuição vertical do metal.

A interpretação da evolução histórica da concentração de mercúrio neste sedimento de profundidade é difícil, porque a deposição dos sedimentos pode ter sido influenciada pelas operações de dragagem pontuais que foram esporadicamente feitas na área de recolha destas amostras.

A análise dos resultados globais obtidos relativamente à evolução da concentração de mercúrio nos sedimentos em profundidade dos vários locais amostrados, permite concluir que a diminuição da quantidade de mercúrio descarregada no Esteiro de Estarreja através do efluente industrial da fábrica produtora de cloro e soda cáustica provocou, nos últimos anos, uma progressiva diminuição das concentrações de mercúrio nos sedimentos de toda a zona estudada. Esta diminuição é devida à deposição de sedimentos novos, que foram sujeitos a um menor grau de contaminação.

Em todos os sedimentos de profundidade recolhidos foi observada uma relativa uniformidade no conteúdo em matéria orgânica dos sedimentos com a profundidade; resultados semelhantes foram também obtidos em outros trabalhos para outros sistemas estuarinos (Ridgway and Price, 1987). Em C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, recolhidos em locais de sedimentação, a caracterização granulométrica indica que predomina a fracção siltosa; os sedimentos em C<sub>4</sub> são essencialmente constituídos por areias, como consequência do facto de terem sido recolhidos mais perto do Canal de navegação.

A comparação dos valores de concentração de mercúrio determinados no sedimento de profundidade C<sub>2</sub> com os mesmos publicados anteriormente para um local de amostragem situado próximo deste, numa amostragem efectuada em 1985 (local B, Hall *et al.*, 1987), indica uma diferença relevante nos níveis de metal encontrados na coluna de sedimentos; os valores publicados anteriormente são sempre superiores aos actuais, com um valor máximo de concentração aos 15 cm de profundidade de 184  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; o valor máximo de concentração no sedimento de profundidade C<sub>2</sub> ocorre para uma profundidade de 8 cm e é de 38  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; um valor desta ordem de grandeza encontrava-se em 1985 a cerca de 40 cm. Tendo em consideração que no local C<sub>3</sub> o máximo de concentração ocorre para uma profundidade de 41 cm, é possível admitir que as obras de colocação do tubo de gás anteriormente mencionadas ou outras quaisquer alterações antropogénicas (dragagens) realizadas na zona próxima do local de recolha de C<sub>2</sub>, depois de 1985, tenham removido os cerca de 40 cm superficiais de sedimento, contribuindo para que o actual valor máximo de concentração seja apenas de 38  $\mu\text{g g}^{-1}$  e se localize mais próximo da superfície que no local C<sub>3</sub>. Se esta hipótese corresponder à realidade dos acontecimentos ocorridos no local, as alterações mencionadas provocaram a ressuspensão e remoção dos sedimentos de uma das zonas mais contaminada que existia na Ria há dez anos atrás, com o conseqüente transporte e dispersão do metal para zonas de menor contaminação.

### **3.2.5.2. Estimativa da taxa de sedimentação no Largo do Laranjo**

Dados recolhidos durante a realização do trabalho permitem estimar uma velocidade de sedimentação aproximada para a área intertidal do Largo do Laranjo, a partir de conhecimentos obtidos junto das populações locais, que indicam para esta zona uma altura de sedimento acumulado entre 1.5 e 2 m; esta camada começou a depositar-se pouco tempo depois da instalação do complexo industrial em Estarreja, ou seja, a partir de 1950. Para atingir

a altura de sedimentos referida no período de tempo que decorreu entre a data mencionada e os dias de hoje, se a taxa de sedimentação tivesse sido uniforme, esta teria um valor entre 3 e 4 cm por ano.

Refira-se, no entanto, que os níveis de concentração de mercúrio determinados no local C<sub>3</sub> para uma profundidade de 61 cm são já baixos (1.7 µg g<sup>-1</sup>) e se se admitir que os sedimentos de maiores profundidades têm níveis também desta ordem de grandeza, tal seria indicativo de uma contaminação com mercúrio dos sedimentos da zona do Largo do Laranjo apenas cerca de 25 anos depois de a indústria produtora de cloro e soda cáustica ter iniciado a sua produção. Esta situação pode ser devida ao facto de durante os primeiros anos o metal ter sido fixado eficientemente pelos sedimentos do Esteiro de Estarreja, com pequenas quantidades transportadas para fora deste Canal, até os sedimentos terem ficado “saturados” no metal e, conseqüentemente, com menor capacidade de o reter no Canal. Por outro lado, durante os primeiros anos de laboração da indústria de cloro e soda as quantidades produzidas e, portanto, as quantidades de mercúrio utilizadas, eram pequenas se comparadas com os actuais valores (actualmente a capacidade de produção instalada é cerca de 40 vezes superior à inicial). Talvez por esse motivo, e apesar da tecnologia inicial ser mais poluente, a quantidade de mercúrio rejeitada e dispersa nas áreas próximas fosse comparativamente menor. A produção desta indústria foi aumentando gradualmente entre os anos 50 e 70 e só a partir desta última década ocorreram as maiores alterações no processo e na produção.

Dados de produção efectiva fornecidos pela indústria de cloro e soda cáustica, indicam que o ano de maior produção usando apenas o processo de cátodo de mercúrio, ocorreu em 1985; se admitirmos que o máximo de produção coincide com o máximo de contaminação dos sedimentos com mercúrio, no sedimento de profundidade C<sub>3</sub> tal corresponde aos sedimentos actualmente depositados a 40 cm; poder-se-ia então concluir que desde 1985 até 1995 se depositaram 40 cm de sedimento que, devido à diminuição da produção efectiva da indústria e devido à alteração de parte do processo de fabrico, tem cada vez menor contaminação; estes valores confirmam a taxa média de sedimentação anual de 4 cm, anteriormente estimada.

### **3.2.5.3. Estimativa do tempo necessário para a recuperação natural dos sedimentos superficiais do Largo do Laranjo**

O conteúdo de mercúrio nas camadas mais superficiais dos sedimentos de profundidade tem actualmente uma tendência de diminuição; se for estabelecida a relação existente para a variação da concentração de mercúrio, entre a profundidade a que ocorre o máximo e a

superfície do sedimento para o local C<sub>3</sub>, pode estimar-se a quantidade de sedimento que é necessário que se deposite para se atingirem valores à superfície da ordem de grandeza dos verificados nos sedimentos da Ria de zonas afastadas da principal fonte de contaminação com o metal (0.7 µg g<sup>-1</sup>); utilizando os valores do local C<sub>3</sub> para determinar a altura de sedimento que ainda é necessário acumular para se atingir o valor referido, obtém-se um valor de cerca de 40 cm (para uma concentração actual à superfície de 5 µg g<sup>-1</sup>); se considerarmos que a taxa média de sedimentação na zona do Largo do Laranjo é cerca de 4 cm por ano, os resultados da análise dos sedimentos em profundidade permitem obter o tempo necessário para a recuperação natural, em termos de contaminação dos sedimentos superficiais com mercúrio; este período de tempo foi estimado como sendo da ordem dos 10 anos, para que as concentrações de mercúrio nos sedimentos superficiais da zona do Largo do Laranjo onde foi recolhido o sedimento de profundidade C<sub>3</sub>, atingissem valores semelhantes aos dos restantes sedimentos da Ria.

Este período de tempo pode ser suficiente para criar problemas para os organismos vivos e para as actividades de recreio que se deseja que existam a curto prazo na zona. Um período de tempo da ordem de grandeza do referido (10 a 15 anos) pode ser estimado para a maior parte da zona do Largo do Laranjo, uma vez que as concentrações superficiais de mercúrio nos sedimentos são semelhantes às do local C<sub>3</sub> (actualmente as concentrações variam entre 5 e 10 µg g<sup>-1</sup>); no entanto, para a zona de maior grau de contaminação do Laranjo, onde as concentrações do metal são, em média, da ordem de 20 a 30 µg g<sup>-1</sup>, o período de tempo estimado para se atingir o valor mencionado é de cerca de 20 anos (considerando que a variação da concentração de mercúrio com a profundidade será igual à verificada no local C<sub>3</sub>).

#### **3.2.5.4. Conteúdo de mercúrio na água intersticial**

A concentração de mercúrio determinada nas amostras de água intersticial recolhidas nos sedimentos do início do Largo do Laranjo e aproximadamente no centro desta área, em Março e Maio de 1995 foi, em ambos os casos, inferior a 34 ng l<sup>-1</sup>, apesar de esta água estar em contacto com sedimentos muito contaminados com o metal (concentração de mercúrio nos sedimentos superficiais dos locais referidos é, respectivamente, de 17 e 5 µg g<sup>-1</sup>). Estes resultados sugerem que a concentração de mercúrio nestas amostras seja regulada por processos de precipitação/dissolução, provavelmente com o enxofre, o que faz com que a concentração na água intersticial seja independente da respectiva concentração nos sedimentos (Förstner, 1989).

Tendo em consideração que as condições que prevalecem na coluna de sedimento são anóxicas, o enxofre presente estará principalmente na forma de sulfureto; o ião sulfureto reage com muitos iões metálicos divalentes (como por exemplo,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) para formar precipitados insolúveis (Allen *et al.*, 1993), originando concentrações muito baixas dos iões destes metais na água intersticial (Allen *et al.*, 1993).

O produto de solubilidade do sulfureto de mercúrio é  $K_{sp} = 10^{-53}$  e, portanto, concentrações de sulfuretos da ordem das determinadas nos sedimentos superficiais na zona do Largo do Laranjo ( $[\text{S}^{2-}] = 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  por grama de sedimento seco), são suficientes para que concentrações de mercúrio inferiores a  $\text{ng l}^{-1}$ , permitam atingir o produto de solubilidade (D'Itri, 1990) e não seja possível detectar mercúrio na água intersticial.

### **3.2.6. ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE MERCÚRIO ACUMULADO NOS SEDIMENTOS DA ÁREA ESTUDADA**

As diversas determinações de mercúrio efectuadas até à data nos sedimentos do Esteiro de Estarreja, Largo do Laranjo e Canal do Chegado permitem estimar um valor para a quantidade de mercúrio acumulado na coluna de sedimentos das zonas da Ria mencionadas. Para melhorar o valor da estimativa global para a área estudada e uma vez que os níveis de concentração do metal apresentam variações importantes nos sedimentos, mesmo considerando apenas a área mais contaminada, dividiu-se esta área em secções onde fosse possível admitir níveis de contaminação médios semelhantes nos sedimentos. Na Figura 3.2.16. estão identificadas as seis zonas em que foi dividida a área estudada, tendo a estimativa da quantidade de mercúrio acumulada sido feita individualmente para cada uma dessas secções.

Tendo em consideração os resultados de concentração de mercúrio determinados em sedimentos de diversas profundidades publicados anteriormente (Hall *et al.*, 1987) e os obtidos com a realização deste trabalho, parece adequado considerar para as áreas onde se pretende estimar a quantidade de mercúrio acumulado, que a coluna de sedimento está contaminada apenas no primeiro metro. As estimativas foram feitas com base no valor máximo e mínimo de concentração de mercúrio determinados nos sedimentos superficiais de cada uma das secções onde foi efectuado o cálculo e teve em conta que estes valores foram obtidos na fracção fina do sedimento, que tem um enriquecimento no metal relativamente à fracção total de cerca de 30%.

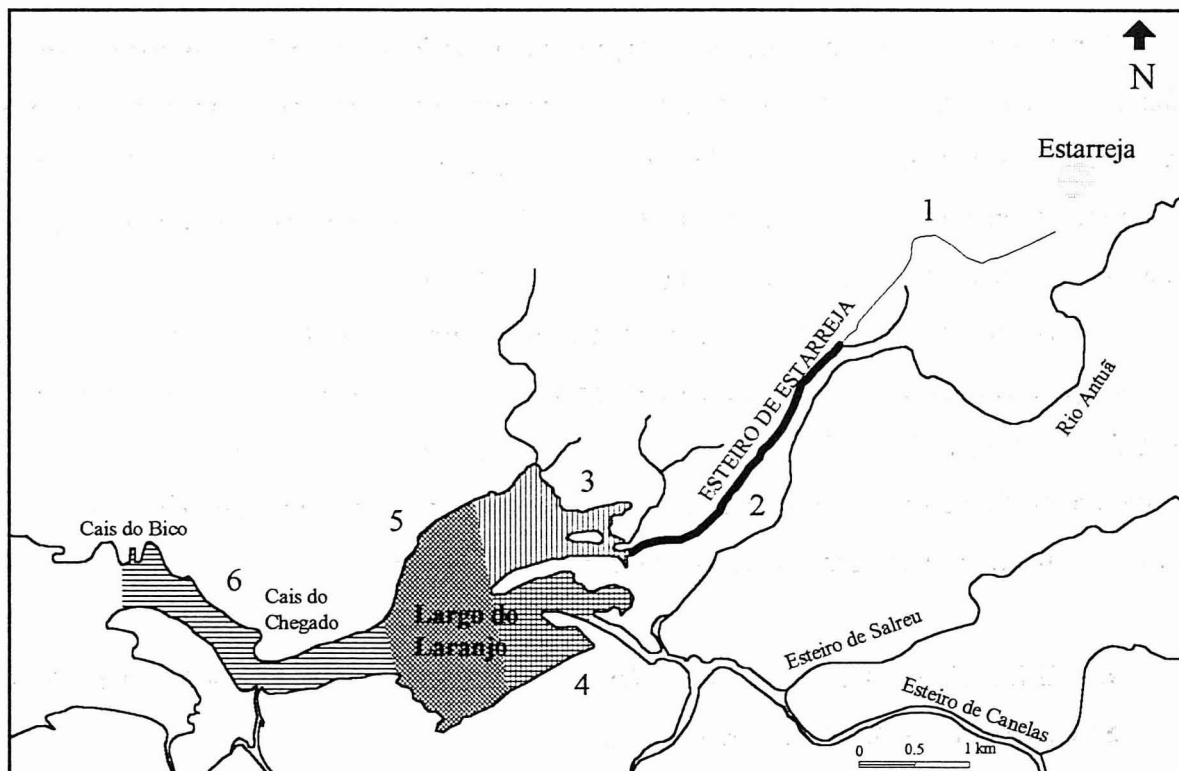


Figura 3.2.16. - Identificação das secções em que foi dividida a área da Ria mais contaminada com mercúrio, para o cálculo da estimativa da quantidade de metal acumulada nos sedimentos dessa área.

A secção 1, situada no Esteiro de Estarreja, tem início no Cais do Canal e termina na sua confluência com o Esteiro Velho; o comprimento desta secção é de cerca de 2000 m e a largura média é aproximadamente 10 m; a altura média de sedimento contaminado é, como se justificou, de 1 m, sendo portanto o volume de sedimentos nesta secção de  $2 \times 10^4 \text{ m}^3$ ; admitindo que  $1 \text{ m}^3$  de sedimento pesa 1500 kg, a massa de sedimento na secção 1 é de  $3 \times 10^4$  toneladas; considerando uma concentração média de mercúrio em toda a coluna de sedimento de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  (valor mínimo e máximo determinados foram, respectivamente, 49 e  $536 \mu\text{g g}^{-1}$ ), a quantidade de metal acumulado nesta secção é 3 toneladas. A secção 2, com início no fim da anterior prolonga-se até ao fim do Esteiro, numa extensão de 2500 m; admitindo uma largura média de 20 m e uma concentração de mercúrio de  $50 \mu\text{g g}^{-1}$  (mínimo de 22 e máximo de  $377 \mu\text{g g}^{-1}$ ), a estimativa da quantidade de mercúrio acumulada na secção 2 é 3.8 toneladas.

A zona do Largo do Laranjo foi dividida em três secções, cujas áreas foram determinadas por pesagem do papel correspondente aos respectivos recortes; os valores calculados foram, respectivamente para as secções 3, 4 e 5 de 0.47, 0.33 e  $0.86 \text{ km}^2$ .



Admitindo que as concentrações médias de mercúrio nos sedimentos são, respectivamente para as secções 3, 4 e 5, de 15, 3 e 5  $\mu\text{g g}^{-1}$  (mínimos e máximos de 23 e 102  $\mu\text{g g}^{-1}$ , de 4 e 6  $\mu\text{g g}^{-1}$  e de 14 e 36  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente para as secções mencionadas), a quantidade de metal acumulada nas secções referidas seria 10.6, 1.5 e 6.5 toneladas. No Canal que vai do Cais do Chegado ao Cais do Bico (secção 6), admitindo um comprimento de 2000 m, uma largura média de 250 m e uma concentração média de mercúrio de 2  $\mu\text{g g}^{-1}$  (mínimo de 0.3 e máximo de 7  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), a quantidade acumulada de mercúrio seria de 1.5 toneladas.

A totalidade das quantidades de mercúrio estimadas nas diversas secções da área estudada indica que existem actualmente cerca de 27 toneladas de metal acumuladas nos sedimentos da área mais contaminada, das quais 25% (6.8 toneladas) no Esteiro de Estarreja, 70% (18.6 toneladas) no Largo do Laranjo e 5% (1.5 toneladas) no Canal entre o Cais do Chegado e o do Bico. Estes valores realçam a importância que o Largo do Laranjo tem como depósito do metal na Ria, diminuindo a dispersão nas restantes zonas a jusante, mas também mostra que a zona pode ser fonte contínua de exportação do metal induzida principalmente pela acção das marés e dos ventos, em virtude das elevadas quantidades de metal acumuladas.

O valor estimado para a quantidade total de mercúrio acumulado nos sedimentos da zona de maior contaminação nos últimos 45 anos (27 toneladas), representa uma acumulação média anual do metal da ordem dos 600 kg, a maior parte dos quais provenientes da descarga da indústria de cloro e soda cáustica. A comparação desse valor com o estimado para as descargas actuais do metal no efluente da indústria (valor máximo de 14 kg por ano), mostra bem a alteração verificada recentemente na quantidade de mercúrio descarregada para a Ria comparativamente com as últimas quatro décadas.

Os valores apresentados neste trabalho para a estimativa da quantidade total de mercúrio acumulado nos sedimentos da área de maior contaminação da Ria são inferiores aos apresentados em trabalhos anteriormente publicados (Hall *et al.*, 1987); a diferença nas estimativas baseia-se essencialmente no valor de concentração de mercúrio considerado como representativo da contaminação de toda a coluna de sedimento, valor este superior nos trabalhos anteriores para a secção 3 (da ordem da centena  $\mu\text{g}$  de mercúrio por g de sedimento), que sobrestimou a quantidade de metal nesta secção (39 toneladas) e consequentemente a estimativa para toda a área considerada. Os motivos que podem ter

contribuído para a diferença verificada nos níveis de concentração de mercúrio determinados em sedimentos de profundidade de dois locais próximos há dez anos atrás e actualmente foram já apresentados e discutidos; esta diferença está directamente relacionada com a que existe entre a estimativa actual e a anterior para a quantidade de metal acumulado nos sedimentos da secção 3.

### **3.2.7. DISPERSÃO DO MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS DE TODA A ÁREA DA RIA DE AVEIRO**

Os valores de concentração de mercúrio total determinados em sedimentos superficiais recolhidos em toda a área da Ria de Aveiro em 1990, por uma equipa do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, cujas amostras foram cedidas para análise do metal, são apresentados na Figura 3.2.17.

A Figura 3.2.17. permite confirmar a localização da principal fonte do metal para a Ria, como sendo o efluente da indústria produtora de cloro e soda, que é descarregado no início do Esteiro de Estarreja. Os valores de concentração de mercúrio determinados nas amostras de sedimento da Ria, nas zonas afastadas da referida descarga são sistematicamente menores que os anteriormente apresentados para a zona que vai do Esteiro de Estarreja até ao Cais do Bico. Por outro lado, a dispersão dos valores de concentração de mercúrio apresentados na Figura 3.2.17. indica que estes são relativamente independentes da descarga do efluente industrial que contem o metal, uma vez que foram determinados valores idênticos em locais da Ria situados a distâncias diferentes da referida descarga.

Os resultados mostram que a contaminação dos sedimentos superficiais com mercúrio está, em parte, limitada à área do Esteiro de Estarreja e Largo do Laranjo. A concentração média de mercúrio nos sedimentos superficiais recolhidos na Ria em 1990 (18 locais de amostragem), excluindo a área afectada pela descarga do efluente industrial, é  $0.59 \mu\text{g g}^{-1}$  (coeficiente de variação de 59%). O valor determinado nos trabalhos anteriores realizados na mesma área da Ria (Hall *et al.*, 1987) foi  $0.95 \mu\text{g g}^{-1}$  (coeficiente de variação de 78%).

O valor médio de concentração de mercúrio nos sedimentos da Ria de zonas afastadas da influência directa da descarga do efluente industrial, apesar de ser inferior aos valores determinados no Largo do Laranjo, é ainda cerca de uma dezena de vezes superior ao valor indicado para sedimentos de zonas não sujeitas a contaminação antropogénica ( $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ ), o que significa que a descarga dos esgotos domésticos, dos efluentes de diversas

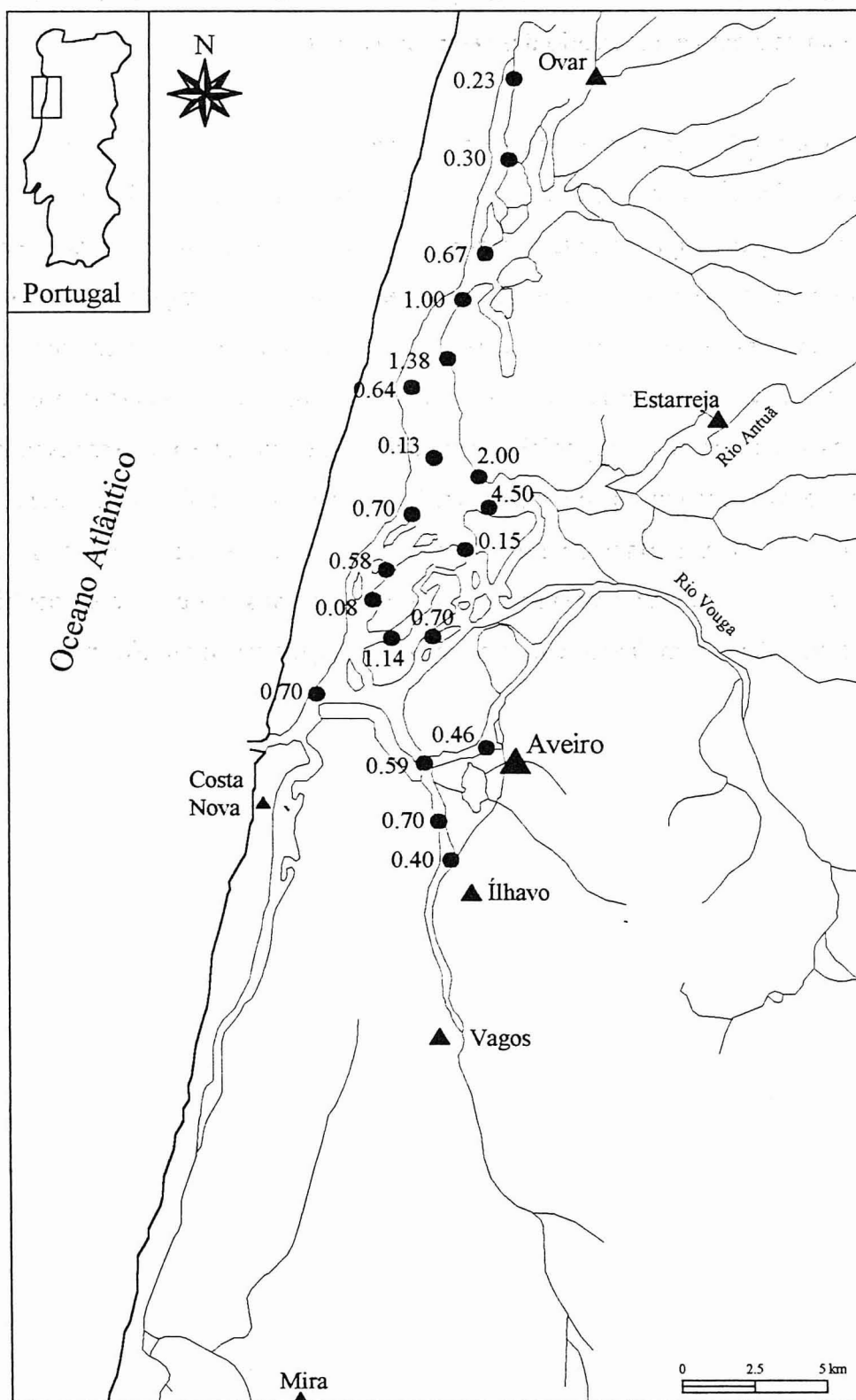


Figura 3.2.17. - Concentrações de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimentos superficiais da Ria de Aveiro em amostras recolhidas em 1990.

indústrias e a dispersão de algum mercúrio a partir da área de maior contaminação, contribuem para um enriquecimento em mercúrio dos sedimentos da Ria.

A comparação dos valores apresentados na Figura 3.2.17. com os da Figura 1.4.3. (página 62), indica que a distribuição do mercúrio nos sedimentos da Ria é semelhante em ambas as amostragens e que os níveis de contaminação dos sedimentos são da mesma ordem de grandeza; no período de cinco anos que decorreu entre as amostragens, não são detectáveis alterações relevantes de concentração nos sedimentos, o que indica que a contínua descarga e dispersão de mercúrio na Ria não parece estar a contribuir para aumentar o conteúdo em mercúrio dos sedimentos mais superficiais, mas continua eventualmente a ser responsável pelo facto de os teores de mercúrio não diminuírem. De realçar que os sedimentos foram recolhidos com uma draga e que, portanto, parte da amostra pode corresponder ao mesmo material depositado nos locais de amostragem ao longo de vários anos, o que poderá contribuir para que as concentrações determinadas em ambas as amostragens sejam semelhantes.

### **3.3. QUANTIFICAÇÃO DO TRANSPORTE DE METAIS NA FRACÇÃO DISSOLVIDA E PARTICULADA NO LARGO DO LARANJO**

No Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo, locais identificados como a principal fonte de mercúrio para a Ria de Aveiro, as maiores quantidades do metal encontram-se predominantemente sedimentadas mas, as fracções particulada em suspensão e dissolvida também contêm mercúrio de origem antropogénica. O mercúrio na coluna de água, está sujeito a processos de transporte induzidos principalmente pelas correntes de maré. Além disso, a maré, a acção do vento e as descargas de água doce pontuais podem provocar ressuspensão das camadas superficiais dos sedimentos, contribuindo para aumentar a quantidade de mercúrio que pode ser transportado.

Apesar de se reconhecer desde há alguns anos a importância de se determinarem os fluxos de mercúrio das áreas mais contaminadas para o resto da Ria, para ter uma indicação sobre a possível acumulação ou dispersão do metal a partir da sua contínua descarga na Ria e para avaliar a necessidade de implementação de medidas preventivas que evitem a contaminação de áreas da Ria afastadas da fonte de contaminação, não foram ainda realizados estudos que permitissem estimar a quantidade de mercúrio que as zonas mais contaminadas podem exportar para o restante sistema estuarino. Este trabalho apresenta uma tentativa de quantificar o transporte de metais, tendo sido possível estimar, com base em resultados de análises de amostras de campo, o fluxo de mercúrio e de outros metais das áreas mais contaminadas para o resto da Ria.

#### **3.3.1. LOCAIS E ÉPOCA DO ANO EM QUE FORAM ESTIMADOS OS FLUXOS DE METAIS**

Tendo em consideração que a descarga do efluente industrial contendo mercúrio se faz para o Esteiro de Estarreja e que os sedimentos e matéria particulada em suspensão deste Canal contêm as maiores concentrações de mercúrio, foi estimado o fluxo do metal num local situado no início do Largo do Laranjo, a cerca de 100 m do fim do Esteiro e a aproximadamente 4500 m do ponto de descarga do efluente industrial (local de amostragem F<sub>1</sub>, Figura 2.1.5.).

O Largo do Laranjo pode ser considerado um depósito do mercúrio proveniente do Esteiro de Estarreja, apresentando níveis do metal nos sedimentos superiores aos teores

determinados em outras áreas da Ria; devido à influência próxima da descarga do efluente industrial e à possível ressuspensão dos sedimentos contaminados induzida pela maré, o Largo do Laranjo constitui uma zona potencial de exportação do metal; por estes motivos foi estimado o fluxo de mercúrio proveniente de toda essa zona e que é transportado para o resto da Ria através do Canal do Chegado, num local situado a cerca de 6000 m do ponto de descarga do efluente industrial (local de amostragem F<sub>2</sub>, Figura 2.1.5.).

A determinação do transporte na fracção dissolvida e particulada em suspensão nos locais mencionados, foi efectuada não apenas para o mercúrio mas também, e simultaneamente, para o zinco, cobre e níquel. A estimativa da quantidade de metal dissolvido e associado às partículas em suspensão que é transportado na área onde se realizou o estudo foi, como se referiu anteriormente, feita em Abril de 1994; a escolha desta época do ano permitiu avaliar o transporte dos metais numa situação relativamente estacionária, algum tempo após os períodos de cheias, mas antes da época de Verão, que também corresponde a uma situação extrema. O transporte de metais, principalmente os associados à fracção particulada em suspensão, deve variar de forma mais relevante nas épocas de Inverno e de Verão; trabalho anteriormente realizado numa zona próxima dos locais escolhidos para este estudo mostra que efectivamente durante o Verão (Agosto de 1992) o caudal da principal fonte de água doce para o Largo do Laranjo (Rio Antuã) tem valores da ordem de  $0.11 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , mas que durante o Inverno (Dezembro de 1993) este caudal aumenta para valores da ordem de  $3.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Silva, 1994); no mesmo trabalho os valores apresentados para a massa de partículas em suspensão durante um ciclo de maré é de 38 toneladas no Verão, mas aumenta para 179 toneladas no Inverno (Silva, 1994), o que evidencia a importância que a quantidade de água doce descarregada pode ter no transporte de metais na área estudada.

As condições que prevalecem na Ria na maior parte do ano devem, tendo em consideração o que se mencionou, ser semelhantes às que existiam à data da recolha dos resultados apresentados e estes devem, portanto, permitir obter uma estimativa razoável do transporte de metais nos locais escolhidos.

O trabalho foi feito em condições de maré viva, altura em que são maiores as trocas de água na Ria e, conseqüentemente, maior a influência das marés no transporte dos metais a maiores distâncias e na sua ressuspensão dos sedimentos. No Verão, quando a quantidade de água doce introduzida na área do Largo do Laranjo é menor e quando em situações de marés mortas, deve ser menor a quantidade de mercúrio particulado transportado para fora dessa

área. As estimativas apresentadas podem corresponder, eventualmente, a valores superiores aos valores médios que se verificam nos locais estudados mas, há que ter em conta, que às estimativas obtidas devem ser adicionados os fluxos ocasionais que ocorrem durante períodos de chuva intensa e vento forte (Kudo and Miyahara, 1992).

### 3.3.2. APROXIMAÇÕES USADAS NO CÁLCULO DAS ESTIMATIVAS DOS FLUXOS DE METAIS E CONDIÇÕES EXISTENTES NO SISTEMA ESTUARINO DURANTE A AMOSTRAGEM

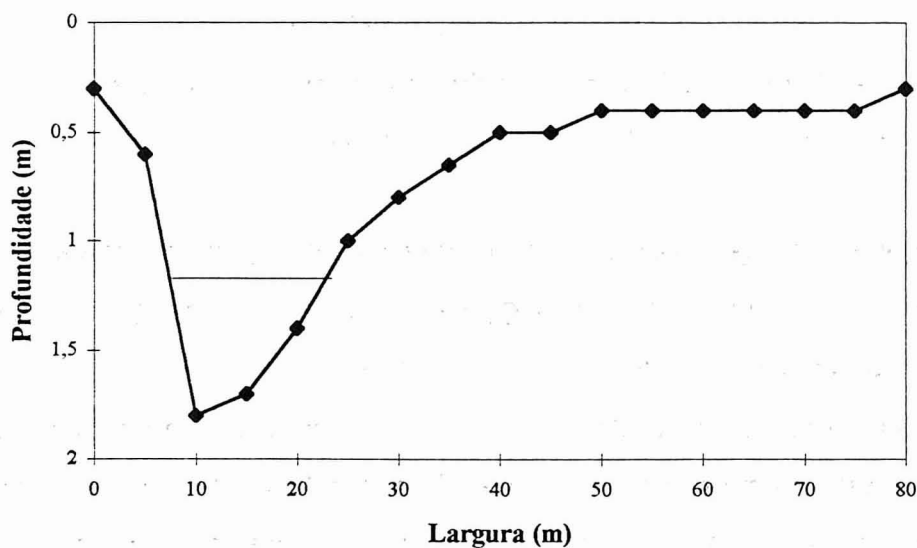
A estimativa do transporte de metais na fracção particulada tem algumas dificuldades difíceis de ultrapassar, como seja a quantificação do material que é transportado junto ao fundo e das variações temporais de matéria em suspensão; o processo de amostragem utilizado origina que sejam excluídas dos cálculos dos fluxos as partículas com grande velocidade de sedimentação (por exemplo areias). Os resultados das estimativas que seguidamente se apresentam estão também necessariamente afectados dos erros cometidos na interpolação temporal, vertical e lateral dos dados.

Os erros cometidos na interpolação lateral podiam ser os mais relevantes, uma vez que ambos os locais onde foi efectuado o estudo, foram amostrados na zona mais profunda da área transversal, o que contribuiria para que os fluxos calculados fossem sobrestimados, devido à sobrestimação do fluxo de água através da área transversal. Para diminuir este erro nos cálculos das estimativas dos fluxos de metais, foi medido de 5 em 5 metros o perfil de fundo dos dois locais amostrados, mostrando-se na Figura 3.3.1. a sua representação esquemática. O conhecimento dos perfis de fundo dos locais amostrados e o da variação da altura de água com a maré permitiu calcular a área da secção transversal dos locais de amostragem, para cada situação de maré e corrigir em parte, os erros das interpolações vertical e lateral. As equações que traduzem as variações de área dos locais amostrados com a altura da água (situação de maré) no local de maior profundidade da secção são, respectivamente, para o início do Largo do Laranjo e para o Cais do Chegado, as seguintes:

$$\text{Área (início Laranjo)} = -112.8 + (170.9 * altura) - (87.5 * altura^2) + (15.8 * altura^3) \quad (3.3.1.)$$

$$\text{Área (Cais do Chegado)} = 14.6 + (48.0 * altura) + (38.7 * altura^2) \quad (3.3.2.)$$

### Início do Largo do Laranjo



### Cais do Chegado

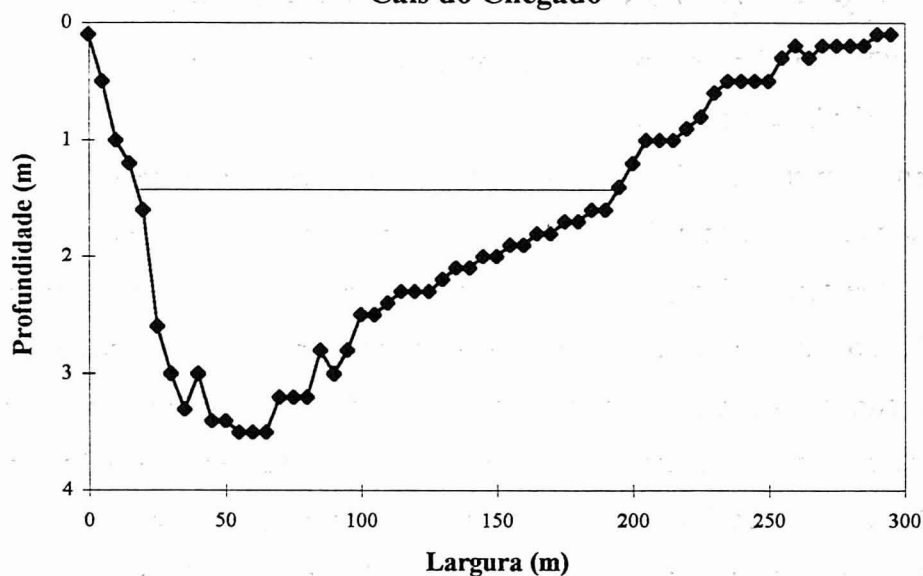


Figura 3.3.1. - Variação da profundidade do fundo (m) (medida de 5 em 5 metros; os pontos assinalam locais de medição; as linhas marcadas nos perfis correspondem ao nível da água em baixa-mar) com a largura da secção transversal, no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado.

A altura da água entre marés teve uma amplitude máxima de 1,2 m no início do Largo do Laranjo e de 1,4 m no Cais do Chegado; valores da mesma ordem de grandeza para a amplitude da maré viva foram apresentados em trabalhos efectuados no Largo do Laranjo e numa secção do Canal do Chegado (Instituto Hidrográfico, 1988; Instituto Hidrográfico, 1989a; Silva, 1994). Na mesma data o correspondente desnível de água entre marés verificado na entrada da Barra foi de 2,1 m (Junta Autónoma do Porto de Aveiro, 1994), o que permite



avaliar a importância da forma como a água se distribui na Ria na atenuação da amplitude da maré.

Foi obtida uma boa correlação entre a variação da altura da água com a maré, medida de 15 em 15 minutos no Cais do Chegado durante o ciclo de 13 horas e os correspondentes valores calculados através dos desníveis de altura e dos retardes relativamente à maré na Barra, indicados na tabela de marés para o dia 8 de Abril de 1994 (Junta Autónoma do Porto de Aveiro, 1994). Na Figura 3.3.2. é apresentada a variação da altura da água durante o período de tempo em que decorreu a avaliação dos fluxos dos metais, para os dois locais amostrados e é feita a comparação com a correspondente variação na Barra; na Figura 3.3.2., apresenta-se ainda, a curva de variação da altura da água com a hora de amostragem para o Cais do Chegado, obtida através do recurso às indicações da tabela de marés, podendo esta ser comparada com a correspondente curva obtida para o mesmo local, por medições no campo. Na Figura 3.3.2. à altura máxima de água na área estudada fez-se corresponder a zero metros; este valor fica cerca de 3 metros acima do zero hidrográfico.

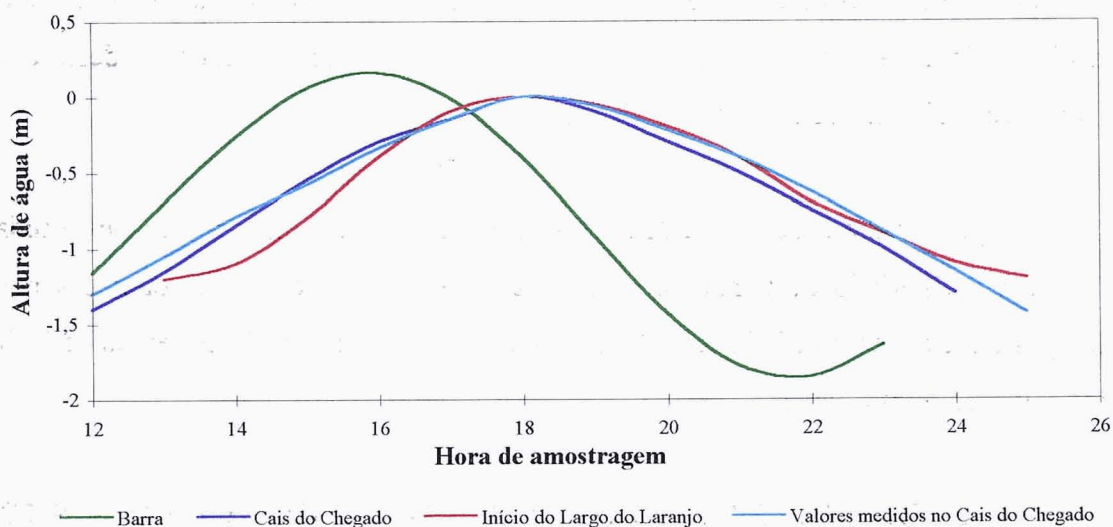


Figura 3.3.2. - Variação da altura da água (m) entre baixa-mar e preia-mar no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado, em 8 de Abril de 1994.

O ciclo de maré observado nos dois locais de amostragem foi semi-diurno, o que está de acordo com o que é referido noutros trabalhos para a zona estudada (Instituto Hidrográfico, 1988; Silva, 1994). O atraso observado na hora a que ocorreu a preia-mar nos dois locais amostrados em 8 de Abril de 1994, relativamente à mesma situação de maré na entrada da Barra, foi de cerca de duas horas, enquanto que para a baixa-mar o respectivo atraso foi de aproximadamente três horas e meia; atrasos desta ordem de grandeza

relativamente à situação de maré nos locais amostrados e na entrada da Barra, são indicados nas tabelas de marés para as marés vivas e em trabalho efectuado pelo Instituto Hidrográfico no Largo do Laranjo (Instituto Hidrográfico, 1989a). A diferença verificada entre os atrasos a que ocorreu a preia-mar e a baixa-mar na zona estudada, indica que a situação de maré vazante se dá durante um período de tempo maior que a respectiva situação de maré enchente devido, pelo menos em parte, às diversas entradas de água que existem para o Esteiro de Estarreja e ainda em maior quantidade para o Largo do Laranjo; trabalhos anteriores identificaram uma situação semelhante no Largo do Laranjo e numa secção do Canal do Chegado (Instituto Hidrográfico, 1989a; Silva, 1994).

A maior profundidade de água medida nas duas secções estudadas em situação de preia-mar foi 1.8 metros no início do Largo do Laranjo e de 3.5 metros no Cais do Chegado. O facto de ter sido medida a variação da altura de água em intervalos de tempo curtos na área estudada, permitiu que não fosse necessário assumir que a subida e descida da água era uniforme durante todo o período de tempo em que se realizou este trabalho, tendo-se desta forma diminuído uma das fontes de erro de que a maior parte dos cálculos deste tipo de estimativas vem afectada (Davies *et al.*, 1986).

O tempo durante o qual foi calculado o fluxo dos metais nas duas secções estudadas, correspondeu ao período de tempo requerido para que o nível da água voltasse à posição inicial, após um ciclo de uma baixa-mar e de uma preia-mar. Um período de tempo de 13 horas foi usado em todos os cálculos.

### **3.3.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA NOS LOCAIS ONDE FORAM ESTIMADOS OS FLUXOS DE METAIS**

Os valores de temperatura da água, salinidade, pH, concentração de matéria particulada em suspensão, concentração de metais dissolvidos e na fracção particulada, velocidade e direcção da corrente, obtidos de hora a hora, para os dois locais de amostragem mencionados anteriormente, são apresentados nas Tabelas 3.3.1. e 3.3.2.

Na Figura 3.3.3. é apresentada a velocidade da água no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado em 8 de Abril de 1994. Valores de velocidade da água da mesma ordem de grandeza dos apresentados (máximo de  $0.5 \text{ m s}^{-1}$ ) foram medidos em estudos realizados

Tabela 3.3.1. - Parâmetros determinados nas amostras recolhidas no início do Largo do Laranjo (F<sub>1</sub>) em Abril de 1994.

Hora amostragem (decimal)	Velocidade da água (m s <sup>-1</sup> )	Direcção da água (°)	Temp. da água (°C)	Salinidade	Oxigénio dissolvido (% satur.)	pH	Matéria suspensa (mg l <sup>-1</sup> )	[Hg] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )	[Zn] dissolvido (µg l <sup>-1</sup> )	[Zn] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )	[Cu] dissolvido (µg l <sup>-1</sup> )	[Cu] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )	[Ni] dissolvido (µg l <sup>-1</sup> )	[Ni] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )
13.8	0.45	--	15	3	79	8.2	21	1.7 ± 0.1	46 ± 0.002	64 ± 0.8	0.96 ± 0.05	7.6 ± 0.8	5.3 ± 0.2	3.7 ± 0.7
14.8	0.55	83	14	8	83	7.7	25	1.2 ± 0.08	3.3 ± 0.002	59 ± 0.9	2.0 ± 0.2	8.9 ± 0.9	2.0 ± 0.2	6.3 ± 0.9
15.7	0.30	83	17	10	91	8.0	47	6.7 ± 0.4	5.2 ± 0.002	65 ± 1	2.9 ± 0.06	12 ± 1	2.5 ± 0.2	9.0 ± 1
16.8	0.10	88	18	15	91	8.4	35	2.9 ± 0.3	5.8 ± 0.001	69 ± 1	2.9 ± 0.05	8.2 ± 0.7	1.7 ± 0.1	5.9 ± 0.7
18.0	0.00	--	16	17	122	8.4	33	1.5 ± 0.08	0.83 ± 0.001	45 ± 0.8	1.0 ± 0.01	7.0 ± 0.8	1.1 ± 0.1	6.0 ± 0.7
19.0	0.25	--	16	14	102	8.3	19	1.4 ± 0.09	7.6 ± 0.001	51 ± 1	2.1 ± 0.3	7.5 ± 0.8	2.2 ± 0.1	3.8 ± 0.8
20.0	0.45	265	16	9	96	8.1	12	0.46 ± 0.07	12 ± 0.004	58 ± 1	1.4 ± --	9.3 ± 0.9	3.8 ± --	2.7 ± 0.6
21.1	0.55	--	15	5	90	7.8	28	5.1 ± 0.2	41 ± 0.003	71 ± 1	0.2 ± 0.1	11 ± 1	3.6 ± 0.06	3.8 ± 0.5
22.0	0.50	244	14	3	84	7.7	24	0.87 ± 0.08	39 ± 0.006	66 ± 1	2.4 ± 0.1	9.2 ± 0.7	4.1 ± 0.2	2.5 ± 0.5
22.9	0.40	--	14	2	84	7.4	18	4.1 ± 0.3	68 ± 0.002	82 ± 1	1.8 ± 0.09	11 ± 0.9	9 ± 1	4.9 ± 0.7
24.0	0.25	--	14	2	75	7.6	12	0.82 ± 0.07	51 ± 0.008	84 ± 1	1.8 ± 0.03	11 ± 1	5.1 ± 0.1	5.5 ± 0.6
25.0	0.00	--	14	3	70	7.4	11	1.2 ± 0.08	61 ± 0.01	64 ± 0.8	2.5 ± 0.3	9.1 ± 0.7	6.3 ± 0.1	3.2 ± 0.6

-- valores não determinados; valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes, com excepção dos valores de zinco, cobre e níquel dissolvidos que correspondem a médias e desvios padrão.

Tabela 3.3.2. - Parâmetros determinados nas amostras recolhidas no Cais do Chegado (F<sub>2</sub>) em Abril de 1994.

Hora de amostragem (decimal)	Velocidade da água (m s <sup>-1</sup> )	Direcção da água (°)	Temp. da água (°C)	Salinidade	Matéria suspensa (mg l <sup>-1</sup> )	[Hg] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )	[Zn] dissolvido (µg l <sup>-1</sup> )	[Zn] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )	[Cu] dissolvido (µg l <sup>-1</sup> )	[Cu] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )	[Ni] dissolvido (µg l <sup>-1</sup> )	[Ni] mat. suspensa (µg g <sup>-1</sup> )
13.5	0.36	77	14	9	22	0.57 ± 0.07	17 ± 0.002	29 ± 0.8	1.6 ± 0.2	4.4 ± 0.6	3.6 ± 0.06	1.1 ± 0.5
14.1	0.46	78	15	9	30	0.77 ± 0.08	8.2 ± 0.001	32 ± 0.9	1.5 ± --	4.0 ± 0.7	2.7 ± 0.08	1.4 ± 0.6
15.0	0.65	80	15	14	31	0.61 ± 0.08	3.9 ± 0.003	26 ± 1	1.4 ± 0.07	4.8 ± 0.5	1.6 ± 0.04	8.0 ± 0.9
16.0	0.55	75	15	20	42	0.33 ± 0.07	5.0 ± 0.001	28 ± 0.7	1.3 ± --	3.7 ± 0.4	1.1 ± 0.1	3.2 ± 0.7
17.0	0.30	80	15	20	25	0.33 ± 0.08	2.8 ± --	28 ± 0.8	1.1 ± 0.03	5.1 ± 0.7	0.8 ± 0.1	3.6 ± 0.6
18.0	0.22	250	15	20	22	0.68 ± 0.07	2.5 ± 0.004	36 ± 0.8	0.61 ± 0.03	6.3 ± 0.6	0.48 ± 0.05	5.7 ± 0.9
19.0	0.60	260	15	19	36	1.4 ± 0.1	2.6 ± 0.003	41 ± 0.9	0.7 ± 0.2	5.9 ± 0.7	0.6 ± 0.2	4.6 ± 0.8
20.1	0.70	265	16	15	35	1.7 ± 0.1	2.3 ± --	51 ± 1	1.2 ± --	5.6 ± 0.7	1.2 ± 0.2	7.1 ± 0.9
21.0	0.55	258	16	11	27	0.9 ± 0.1	3.8 ± 0.001	35 ± 0.7	1.8 ± 0.2	6.4 ± 0.8	1.9 ± 0.1	3.0 ± 0.8
22.0	0.43	253	15	9	28	1.0 ± 0.09	4.2 ± 0.001	41 ± 0.8	1.7 ± 0.02	4.1 ± 0.7	2.7 ± 0.03	3.4 ± 0.8
23.0	0.30	260	15	6	21	1.0 ± 0.08	14 ± 0.005	47 ± 0.7	1.7 ± 0.2	8.2 ± 0.6	3.4 ± 0.05	2.8 ± 0.7
24.0	0.20	255	15	5	14	0.46 ± 0.07	13 ± 0.002	58 ± 0.9	1.3 ± 0.1	11 ± 0.8	3.3 ± 0.1	7.8 ± 0.8
25.0	0.00	70	15	5	15	0.58 ± 0.09	14 ± 0.002	42 ± 0.8	1.2 ± 0.03	7.4 ± 0.6	2.4 ± 0.01	1.8 ± 0.6

-- valores não determinados; valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes, com excepção dos valores de zinco, cobre e níquel dissolvidos que correspondem a médias e desvios padrão.

no Canal do Chegado (Instituto Hidrográfico, 1989b; Silva, 1994); resultados obtidos no âmbito de um dos trabalhos mencionados (Silva, 1994) referem valores para a velocidade da água no Chegado da mesma ordem de grandeza em todas as épocas do ano, com excepção do mês de Janeiro, em que foram medidos valores mais elevados.

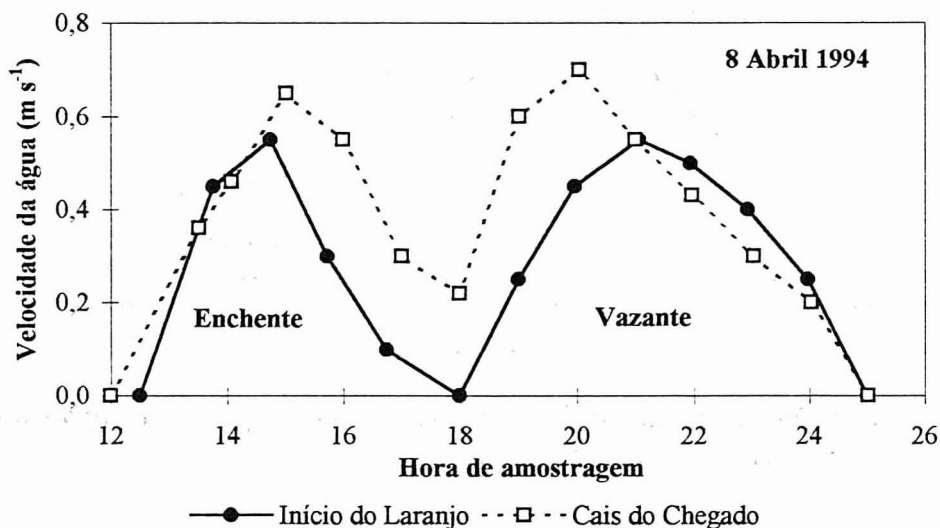


Figura 3.3.3. - Velocidade da água ( $m s^{-1}$ ) no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado em 8 de Abril de 1994.

A velocidade da água, em ambos os locais, é maior cerca de três horas após a baixa-mar e após a preia-mar, como acontece na maior parte dos sistemas estuarinos (Förstner and Wittmann, 1981); trabalhos anteriores confirmam esta observação para um local de amostragem situado no Cais do Bico (Instituto Hidrográfico, 1989b). Os valores máximos medidos para a velocidade da água foram  $0,5 m s^{-1}$  no início do Largo do Laranjo e  $0,7 m s^{-1}$  no Cais do Chegado; os valores mais elevados para a velocidade da água foram registados durante a situação de maré vazante; contudo, os valores máximos de velocidade da água são semelhantes em maré enchente e vazante, dando origem a curvas aproximadamente sinusoidais. O facto de o maior valor de velocidade da água ter sido medido no Cais do Chegado, deve-se a este local estar mais perto da entrada da Barra.

Em situações próximas de preia-mar ou de baixa-mar as correntes medidas são fracas e têm direcção variável; contudo, a maior parte das correntes medidas tem uma direcção quase que perpendicular à do canal principal de navegação, o que indica que a água se movimentava para os lados, cobrindo e deixando a descoberto uma extensa zona de aspecto lodoso, em cada ciclo de maré. A direcção predominante da vazante é  $260^\circ$  e a de enchente  $80^\circ$ .

A Figura 3.3.4. mostra como variou a salinidade nos dois locais estudados durante o período em que decorreu a amostragem.

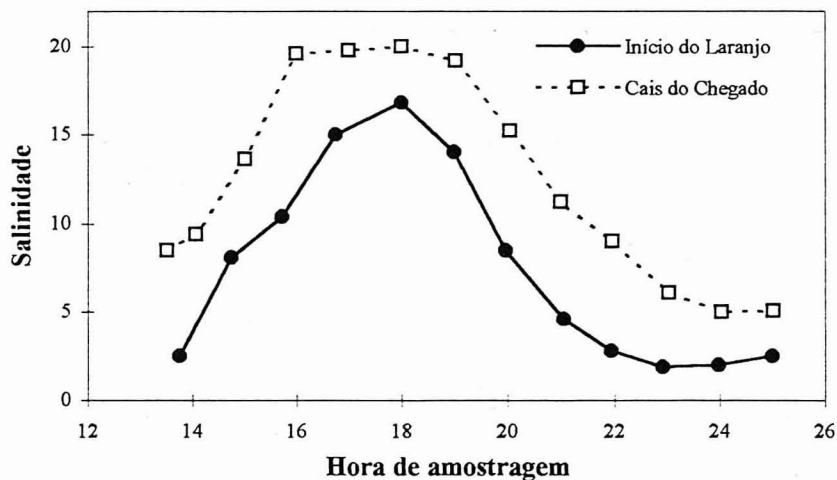


Figura 3.3.4. - Variação da salinidade da água no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado em 8 de Abril de 1994.

A análise da Figura 3.3.4. indica que a salinidade variou da mesma maneira em ambos locais, com valores sempre mais baixos no início do Largo do Laranjo do que no Cais do Chegado, devido à maior proximidade do mar deste último local. Os valores máximos de salinidade ocorreram para a situação de preia-mar, sendo de 17 no início do Largo do Laranjo e de 20 no Cais do Chegado; os valores mais baixos de salinidade medidos foram, respectivamente de 2 e de 5, para os locais de amostragem referidos e verificaram-se em situação de baixa-mar. A diferença máxima verificada entre os valores de salinidade, correspondente à variação de salinidade entre as duas condições extremas de maré, foi de 15 para os dois locais amostrados; estes valores correspondem a uma variação da salinidade entre a baixa-mar e a preia-mar de 89% e 75%, respectivamente para os dois locais mencionados. Os valores de salinidade medidos mostram a influência relevante que a água do mar tem, mesmo em locais afastados da entrada da Barra, assim como a variabilidade de valores de salinidade da coluna de água a que a zona onde se realizou este estudo está sujeita por influência directa da maré.

O facto de durante o ciclo de maré em que se realizou esta parte do trabalho se ter verificado, para ambos os locais amostrados, uma boa concordância entre a curva da velocidade da água e a da concentração de matéria particulada em suspensão, tal como se pode

verificar na Figura 3.3.5., permite dizer, mais uma vez, que a maré tem um papel importante no transporte de metais na fracção particulada na área estudada; para além da maré, devem ainda ter efeitos esperados neste transporte as flutuações de caudal da entrada de água doce que se verifica no início do Esteiro e a circulação de água intra-estuarina, tal como foi proposto para outros sistemas estuarinos (Allen *et al.*, 1980).

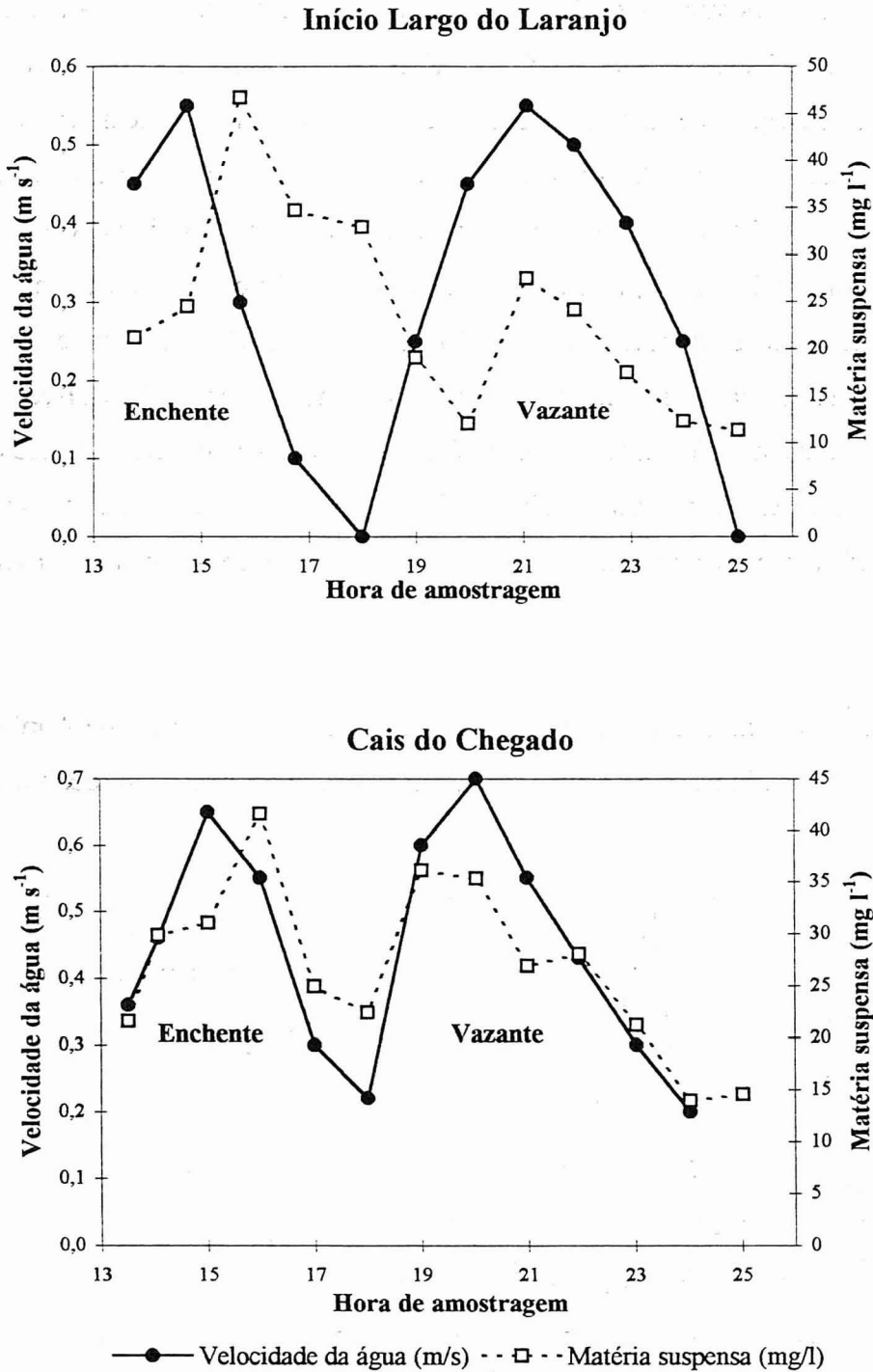


Figura 3.3.5. - Variação da velocidade da água ( $m s^{-1}$ ) e da concentração de matéria particulada em suspensão ( $mg l^{-1}$ ) em 8 de Abril de 1994, no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado.

A comparação dos valores de concentração de matéria em suspensão determinados para as menores velocidades da água, com os correspondentes valores determinados para as maiores velocidades da água, indica que durante o período de amostragem a ressuspensão induzida pelas marés contribuiu com 60 a 75% para a concentração de partículas presente na coluna de água no início do Largo do Laranjo e com 60 a 65% para a mesma concentração no Cais do Chegado. Estes valores evidenciam de novo o que foi referido para o Esteiro de Estarreja: uma influência importante do movimento da água induzido pela maré na ressuspensão e, conseqüentemente, na quantidade de partículas que podem ser transportadas em cada instante na área estudada. Valores da mesma ordem de grandeza para a concentração de matéria em suspensão são referidos num trabalho realizado no Cais do Chegado (Silva, 1994); este trabalho (Silva, 1994) indica também que a variação observada na concentração de matéria particulada em suspensão numa secção do Canal do Chegado, pode ser em parte explicada pela alternância da sedimentação e ressuspensão causada pela variação cíclica da intensidade das correntes de maré. Valores obtidos pontualmente para a concentração de matéria particulada em amostras recolhidas junto ao fundo, no local de amostragem mencionado, indicam mais uma vez que ocorre ressuspensão do sedimento do leito (Silva, 1994).

A Figura 3.3.6. mostra como variou durante o ciclo de maré de 8 de Abril de 1994 a concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão para os dois locais amostrados.

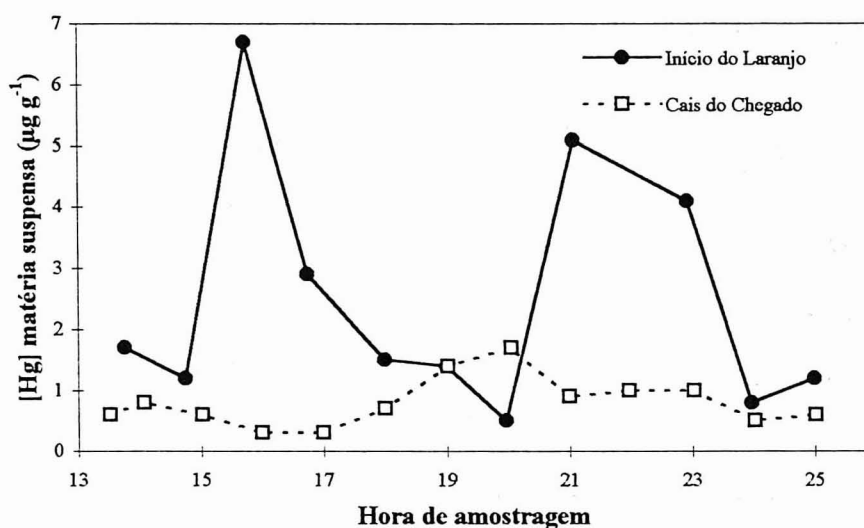


Figura 3.3.6. - Concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado em 8 de Abril de 1994.



A análise da figura permite dizer que este trabalho verificou que ocorrem variações temporais e espaciais de mercúrio na fracção particulada e, conseqüentemente, no respectivo fluxo; verificou-se ainda que a concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão apresenta, quase sempre, valores superiores nas amostras recolhidas no início do Largo do Laranjo, relativamente aos correspondentes valores determinados no Cais do Chegado (as amostras foram recolhidas a horas semelhantes em ambos os locais de amostragem). Contudo, as concentrações de mercúrio particulado em suspensão são menores nestes dois locais de amostragem, do que os valores determinados nas campanhas de amostragem efectuadas no Esteiro de Estarreja em 1993 e 1994 (média de  $119 \mu\text{g g}^{-1}$ , com um coeficiente de variação de 162%).

No início do Largo do Laranjo a composição da matéria particulada em suspensão variou durante o ciclo do dia 8 de Abril de 1994, verificando-se dois máximos de concentração de mercúrio nesta fracção; o período de tempo durante o qual se observaram as maiores concentrações de mercúrio na fracção particulada corresponde ao mesmo em que foram observados os valores mais elevados de concentração de matéria em suspensão. Os valores de correlação determinados entre a concentração de mercúrio na matéria suspensa e a correspondente concentração de matéria particulada em suspensão ( $r > 0.66$ ;  $P = 0.01$ ) indicam que é significativa a relação entre estes dois parâmetros no início do Largo do Laranjo ( $r = 0.68$ ). No Cais do Chegado, verificou-se que a composição da matéria em suspensão não variou durante o ciclo de maré de Abril de 1994; os valores medianos de concentração de mercúrio nesta fracção não são estatisticamente diferentes (para um nível de confiança de 95%) durante todo o período de amostragem; no Cais do Chegado a correlação entre a concentração de matéria particulada e as correspondentes concentrações de mercúrio nesta fracção não é significativa ( $r = 0.35$ ); estes resultados revelam uma situação semelhante à verificada no Esteiro de Estarreja: apesar do movimento da água induzido pelas marés ter uma influência importante na ressuspensão de partículas, a concentração de mercúrio particulado na coluna de água não é directamente afectada por esse movimento.

Durante o ciclo de 13 horas realizado no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado em Abril de 1994, não foi possível quantificar em nenhuma amostra a concentração de mercúrio dissolvido, por os níveis serem inferiores ao limite de detecção do método analítico usado para detectar o metal nesta fracção, ou seja, inferiores a  $15 \text{ ng l}^{-1}$ . Assim, os resultados obtidos no âmbito desta parte do trabalho evidenciam, mais uma vez, que o

mercúrio em solução se associa rapidamente às partículas, pouco depois da descarga do efluente industrial e que o seu subsequente movimento é dominado pelo transporte na fracção particulada. Resultados semelhantes para outros sistemas estuarinos foram obtidos em outros trabalhos (Davies *et al.*, 1986).

### 3.3.4. ESTRATIFICAÇÃO DA COLUNA DE ÁGUA

A estratificação vertical dos valores de salinidade e de matéria particulada em suspensão, foi avaliada nos locais de amostragem situados no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado ( $F_1$  e  $F_2$ , Figura 2.1.5.), sendo os valores destes parâmetros apresentados na Tabela 3.3.3.

Tabela 3.3.3. - Salinidade e matéria particulada em suspensão ( $mg\ l^{-1}$ ) determinadas para diferentes profundidades, em dois locais de amostragem.

Profundidade (cm)	Início Largo do Laranjo ( $F_1$ )		Cais do Chegado ( $F_2$ )	
	Salinidade	Matéria suspensa ( $mg\ l^{-1}$ )	Salinidade	Matéria suspensa ( $mg\ l^{-1}$ )
superfície	16	33	19	28
20	16	33	19	29
40	16	32	19	29
60	16	32	19	29
80	16	33	19	29
100	16	33	20	29
120	16	33	19	30
140	16	34	19	31
160	17	34	20	31
170	17	35	20	31
180	--	--	20	32
200	--	--	20	32
220	--	--	21	32
240	--	--	21	33
260	--	--	21	33
280	--	--	21	32
300	--	--	22	32
310	--	--	22	33

As medições foram efectuadas em Março de 1995, em situação de preia-mar, de enchente e durante uma maré viva, condições estas consideradas como as correspondentes a maior estratificação em trabalho anteriormente realizado no Canal do Chegado (Silva, 1994).

Os valores obtidos para a concentração de matéria particulada em suspensão e para a salinidade da água, determinados à superfície, junto ao fundo e a diversas profundidades, nos dois locais onde foi avaliada a estratificação da coluna de água, permitem dizer que nestes locais não foram identificadas diferenças relevantes entre os valores dos parâmetros determinados a diferentes profundidades. No início do Largo do Laranjo, a diferença entre o

valor máximo e mínimo de salinidade e de matéria em suspensão foi, respectivamente, 1 e 3 mg l<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma variação de 6% e 9%; no Cais do Chegado a referida diferença foi, respectivamente, de 3 e de 5 mg l<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma variação de 14% e 15%.

A distribuição vertical dos valores de salinidade, nos dois locais de amostragem considerados, mostra que a coluna de água se pode considerar verticalmente homogénea. Resultados semelhantes são referidos para uma secção do Canal do Chegado (Silva, 1994); este trabalho menciona ainda o facto de serem também pequenas as variações laterais de salinidade.

### **3.3.5. ESTIMATIVA DOS FLUXOS DE MATÉRIA PARTICULADA E DE MERCÚRIO**

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o fluxo de água, nos dois locais amostrados, se dá na direcção do mar, assim como o fluxo de matéria particulada em suspensão e todos os fluxos de metais na fracção dissolvida e na fracção particulada em suspensão, com excepção do fluxo de níquel na fracção particulada que no início do Largo do Laranjo se dá no sentido de entrada no Esteiro de Estarreja. Trabalho realizado anteriormente no Cais do Bico (Instituto Hidrográfico, 1991) refere também que o volume de vazante é superior ao de enchente e apresenta valores da ordem de grandeza dos determinados neste trabalho para o volume de água de enchente e de vazante.

O valor estimado para a quantidade de água que sai do Esteiro de Estarreja para o Largo do Laranjo (balanço entre a quantidade que entra durante a maré enchente e a que sai durante a maré vazante) por dia (corresponde a aproximadamente dois ciclos completos de maré) é de  $1.26 \times 10^5 \text{ m}^3$ , o que representa um caudal médio de  $1.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; o valor estimado para a quantidade de água que sai do Largo do Laranjo para o Cais do Chegado por dia é  $2.4 \times 10^6 \text{ m}^3$ , a que corresponde um caudal médio de  $25.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . O valor estimado para o volume de água que sai da zona do Largo do Laranjo para o resto da Ria representa um caudal elevado, que deve ser inferior nas épocas de menor pluviosidade e em anos menos chuvosos; contudo, durante o período das chuvas é possível que se verifiquem caudais ainda maiores.

O volume de água existentes na zona do Largo do Laranjo tem origens diversas; a esta zona vão dar vários cursos de água, de entre os quais se destaca o Rio Antuã (Hall *et al.*, 1985; Duarte, 1992; Silva, 1994); outros cursos de água também importantes são os Esteiros

de Estarreja, de Salreu, de Canelas, da Barbosa e de Veiros. Outras fontes de água para esta zona são a descarga de alguns esgotos domésticos e de diversos efluentes industriais; o volume de água transportado por todos os cursos de água mencionados contribuiu para o valor estimado para o fluxo de água que, em cada ciclo de maré, é exportada da área do Largo do Laranjo.

Os valores estimados para a quantidade de matéria particulada em suspensão que é exportada foram: 845 kg para o início do Largo do Laranjo e 31 toneladas para o Cais do Chegado, expressos em termos de por ciclo de maré e ambos, como se referiu, na direcção do mar. Estes valores correspondem, respectivamente, a  $6.2 \times 10^2$  toneladas e a  $2.2 \times 10^4$  toneladas por ano, para a quantidade média de matéria particulada em suspensão que é transportada na direcção do mar a partir dos locais amostrados. De referir, contudo, que em períodos de cheias, variações dos caudais de água doce e temporais a quantidade de matéria particulada que é transportada pode alterar-se de forma relevante, não apenas em intensidade mas também em direcção (Kudo and Miyahara, 1992).

O elevado valor determinado para a quantidade de matéria particulada que sai da área do Largo do Laranjo para o resto da Ria através do Canal do Chegado, explica o assoreamento observado por diversas vezes na zona do Canal e a necessidade de terem sido efectuadas várias dragagens nessa área. Refira-se que, estão planeadas para Outubro de 1996, novas dragagens na Ria que incluem uma zona que se estende até um pouco depois do Cais do Bico, na direcção do Cais do Chegado; estas dragagens vão mais uma vez ser realizadas devido ao assoreamento contínuo dos canais de navegação da Ria. Os resultados obtidos no âmbito deste trabalho permitiram avaliar a importância relevante que a área do Largo do Laranjo e todas as zonas que lhe estão a montante têm na contribuição para o progressivo assoreamento da Ria de Aveiro.

A quantidade de mercúrio na fracção dissolvida não foi quantificável, como se referiu anteriormente, durante o ciclo de maré, em nenhum dos dois locais amostrados; contudo, se admitirmos que o valor de concentração é inferior ao valor mais baixo do limite de detecção do método usado na análise das amostras ( $< 14 \text{ ng l}^{-1}$ ), é possível estimar um valor para o fluxo de mercúrio na fracção dissolvida, abaixo do qual se situam as quantidades máximas de mercúrio transportadas nesta fracção. O valor estimado é inferior a 0.6 kg no início do Largo do Laranjo

e inferior a 11 kg no Cais do Chegado, para a quantidade de mercúrio transportado, em média, por ano na fracção dissolvida.

A estimativa do fluxo de mercúrio na fracção particulada em suspensão é de 0.37 g no início do Largo do Laranjo e de 95.5 g no Cais do Chegado, ambos por ciclo de maré. As correspondentes quantidades médias anuais são, respectivamente, 270 g e 70 kg de mercúrio transportados na fracção particulada a partir dos locais amostrados na direcção do mar. Os resultados obtidos para o transporte de mercúrio a partir dos locais amostrados indicam que o mercúrio na zona estudada se encontra predominantemente associado à fracção particulada e que é nesta fracção que ocorre o seu transporte para zonas da Ria afastadas da principal fonte de contaminação com o metal. Verificou-se ainda que no período em que decorreu a avaliação do transporte de metais, foram estimadas quantidades maiores para o fluxo de mercúrio da zona do Largo do Laranjo para o resto da Ria (através do Canal do Chegado), do que para a quantidade de mercúrio exportada do Esteiro de Estarreja para o Largo do Laranjo. Este facto tem implicações importantes ao nível da actual contaminação com mercúrio de todo o sistema estuarino que a Ria constitui. As estimativas obtidas indicam que actualmente o Esteiro de Estarreja exporta relativamente pouco mercúrio, mas que a progressiva contaminação dos sedimentos de toda a área do Largo do Laranjo ao longo das últimas quatro décadas é agora o principal factor responsável pela contínua exportação de mercúrio da área mais contaminada para o resto da Ria.

Algumas explicações existem para os resultados dos fluxos de mercúrio determinados na área estudada. No mês anterior ao da realização desta parte do trabalho (Março de 1994), as descargas de mercúrio no Esteiro de Estarreja, provenientes da descarga do efluente industrial, diminuíram de forma relevante porque, como se referiu anteriormente, entrou em funcionamento uma estação de tratamento dos efluentes na fábrica, com uma unidade de desmercurização. Por este motivo a quantidade de mercúrio descarregado para a coluna de água diminuiu, o que contribuiu para o pequeno valor de mercúrio determinado para o fluxo do metal do Esteiro de Estarreja para o Largo do Laranjo. Outro factor que poderá ter influenciado este valor é a maior descarga de água e de partículas provenientes do Rio Antuã, que é actualmente feita no Esteiro de Estarreja e que, na ausência de descargas significativas de mercúrio, faz com que as partículas da camada mais superficial dos sedimentos do Esteiro e a matéria particulada em suspensão estejam relativamente menos contaminadas com o metal, o que diminui o seu transporte nesta fracção.

Por outro lado, a estimativa dos fluxos de metais foi efectuada numa época de Primavera, período durante o qual a pluviosidade é menor que no Inverno e decrescem também os caudais de água descarregados ao longo do Esteiro; estes factores podem ter contribuído para que zonas de sedimentos superficiais mais contaminadas com mercúrio se tenham deslocado parcialmente em direcção ao início do Esteiro, por acção das marés; esta redistribuição sazonal dos sedimentos superficiais provocada pela acção combinada das marés e dos caudais de água doce, foi verificada em outros sistemas estuarinos como contribuindo para alterar sazonalmente a localização das partículas depositadas mais contaminadas com metais ao longo de um curso de água (Morris *et al.*, 1986; Millward and Turner, 1995). Desta forma, no Inverno, com o deslocamento de zonas de sedimentos superficiais mais contaminados no sentido do fim do Esteiro, pode verificar-se um maior fluxo de mercúrio na fracção particulada para o Largo do Laranjo. A análise da Figura 3.2.1. permite verificar que no Esteiro de Estarreja, a única amostragem em que as concentrações de mercúrio nos sedimentos são superiores no local situado a 4130 m relativamente às do local a 2330 m é em Janeiro de 1994, o que apoia a hipótese de deslocamento sazonal dos sedimentos superficiais.

O valor mais elevado determinado para o fluxo de mercúrio na fracção particulada no Cais do Chegado, representa um maior transporte actual de mercúrio desta zona para o resto da Ria. De referir que, as concentrações de mercúrio na fracção particulada em suspensão, são superiores no início do Largo do Laranjo relativamente ao Cais do Chegado, mas como o fluxo de água e de matéria particulada em suspensão na direcção do mar e a secção transversal do Cais do Chegado são superiores, isso resulta numa quantidade relevante de mercúrio que é exportado do Largo do Laranjo para o resto da Ria.

Valores de concentração de mercúrio, zinco, cobre e níquel nos sedimentos superficiais e na matéria particulada em suspensão, são apresentados na Tabela 3.3.4., para os locais situados no início do Largo do Laranjo (F<sub>1</sub>) e no Cais do Chegado (F<sub>2</sub>).

No ciclo de amostragem realizado nestes dois locais em Abril de 1994, a concentração de mercúrio, zinco, cobre e níquel na fracção particulada em suspensão, é sempre inferior ao correspondente valor nos sedimentos superficiais desses mesmos locais. Este aspecto pode ser importante do ponto de vista do transporte dos metais na fracção particulada em suspensão, porque indica que na zona estudada ocorrem processos de sedimentação de partículas

contaminadas e que a ressuspensão da camada superficial dos sedimentos tem uma contribuição relativa para a concentração dos metais na coluna da água.

*Tabela 3.3.4. - Concentrações de mercúrio, zinco, cobre e níquel nos sedimentos superficiais ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e correspondentes valores na fracção particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado.*

Local de amostragem	[Hg] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		[Zn] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		[Cu] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		[Ni] ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
	Sedi-mentos	Matéria suspensa	Sedi-mentos	Matéria suspensa	Sedi-mentos	Matéria suspensa	Sedi-mentos	Matéria suspensa
F <sub>1</sub>	27	0.46 - 6.7	493	45 - 84	62	7.0 - 12	27	2.5 - 8.7
F <sub>2</sub>	7.9	0.33 - 1.7	209	26 - 58	23	3.7 - 11	15	1.1 - 8.0

### 3.3.6. ESTIMATIVA DO FLUXO DE ZINCO, COBRE E NÍQUEL NA FRACÇÃO DISSOLVIDA E PARTICULADA

As concentrações de zinco e níquel dissolvido determinadas no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado têm valores elevados ( $r > 0.66$ ,  $P = 0.01$ ) de correlação com a salinidade da água ( $r = -0.88$  e  $-0.79$  para o zinco e  $r = -0.82$  e  $-0.92$  para o cobre, respectivamente para os locais mencionados), o que representa um comportamento conservativo destes metais nos locais amostrados durante o ciclo de maré; a correlação para o cobre dissolvido é, também respectivamente, de  $r = 0.18$  e  $r = -0.64$ , o que mostra um comportamento para este metal diferente dos outros.

A correlação dos valores de concentração destes metais na fracção particulada em suspensão com a salinidade ( $r > 0.66$ ;  $P = 0.01$ ) é, para os locais de amostragem mencionados,  $r = -0.69$  e  $-0.45$  para o zinco,  $r = -0.49$  e  $-0.47$  para o cobre e  $r = 0.41$  e  $0.24$  para o níquel, o que evidencia um comportamento semelhante ao do mercúrio ( $r = 0.05$  em ambos os locais de amostragem), ou seja, não há relação (ou esta não é estatisticamente significativa) entre os valores de concentração dos metais na fracção referida e a salinidade do meio.

Relativamente à correlação da concentração dos metais na matéria suspensa com os respectivos valores de concentração de partículas em suspensão ( $r > 0.66$ ;  $P = 0.01$ ), obtiveram-se valores de  $r = -0.22$ ,  $0.1$  e  $0.73$  no início do Largo do Laranjo e de  $r = -0.37$ ,  $-0.68$  e  $0.09$  no Cais do Chegado, respectivamente para o zinco, cobre e níquel, o que indica que com excepção do níquel no Laranjo, todos os outros metais têm concentrações na matéria em suspensão que não são influenciadas apenas pela concentração de partículas na coluna de água. O mercúrio, como se referiu, tem um comportamento semelhante ao do níquel.

A distribuição das concentrações de zinco, cobre e níquel associados à matéria em suspensão nas amostras recolhidas durante o ciclo de maré é diferente do mercúrio; as correlações entre as concentrações de mercúrio e as dos outros metais na matéria em suspensão ( $r > 0.66$ ;  $P = 0.01$ ) é apenas de  $r = 0.29$ ,  $0.63$  e  $0.57$  no início do Largo do Laranjo e de  $r = 0.46$ ,  $-0.02$  e  $0.19$  no Cais do Chegado.

As concentrações de zinco e de cobre dissolvidos e totais (dissolvidos e associados à fracção particulada em suspensão) determinadas no âmbito deste trabalho nos dois locais amostrados, têm valores que se situam entre os máximos e os mínimos obtidos para os mesmos metais, em trabalhos anteriores (Tabela 1.4.1.) realizados pelo Instituto Hidrográfico entre 1987 e 1990, num local situado no Largo do Laranjo (Vinhas e Valença, 1990b; Vinhas e Valença, 1991a).

A estimativa da quantidade média de zinco na fracção dissolvida que sai para o início do Largo do Laranjo e para o Cais do Chegado por ano é, respectivamente, de 1.6 toneladas e de 0.3 toneladas. A estimativa dos correspondentes valores na fracção particulada em suspensão é 38 kg e 1.8 toneladas. A análise destes valores permite dizer que o zinco é transportado principalmente na fracção dissolvida para o Laranjo, mas que o seu transporte a partir desta zona para o resto da Ria é controlado pela quantidade de metal na matéria em suspensão. Em termos de fluxos de quantidades totais os valores são da mesma ordem de grandeza em ambos os locais amostrados, o que indica uma interacção do zinco com a matéria em suspensão presente na coluna de água do Laranjo, mas a não ocorrência de processos de deposição relevantes nos sedimentos desta zona.

Os valores estimados para a quantidade média de cobre, por ano, transportada na fracção dissolvida são 44 kg e 932 kg e para a fracção particulada em suspensão são 5.7 kg e 223 kg, respectivamente no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado. Os valores dos fluxos de cobre mostram um maior transporte na fracção dissolvida e particulada do Esteiro de Estarreja para o Laranjo relativamente ao mesmo desta área para o resto da Ria; esta situação representa uma interacção do cobre dissolvido com a matéria em suspensão do Laranjo e uma deposição das partículas que têm o metal a si associado nesta zona, contribuindo para diminuir o transporte do metal para o resto da Ria. No caso do cobre os sedimentos do Laranjo podem funcionar como um depósito do metal.



Para o níquel, por ano e na fracção dissolvida, os valores médios estimados são 203 kg e 1.1 toneladas; relativamente aos valores médios estimados para as quantidades de metal associadas à fracção particulada em suspensão, os valores obtidos são 307 g (único fluxo na direcção da entrada para o Esteiro de Estarreja) e 148 kg, em ambos os casos respectivamente no início do Largo do Laranjo e no Cais do Chegado. Os fluxos de níquel indicam que o metal sai do Esteiro para o Laranjo na fracção dissolvida e que a quantidade que entra no Canal associado à matéria em suspensão é pequena e se pode desprezar comparativamente com os outros valores; no Chegado, o níquel é transportado para o resto da Ria predominantemente na fracção dissolvida e em quantidades superiores às envolvidas no transporte no fim do Esteiro; esta situação evidencia que o metal ou é remobilizado dos sedimentos do Laranjo ou provém de fontes não localizadas no Esteiro.

Na Figura 3.3.7. é apresentado um esquema resumido dos fluxos de mercúrio, zinco, cobre e níquel na fracção dissolvida e particulada na zona do Largo do Laranjo, determinados durante o ciclo de maré viva; a mesma figura apresenta as respectivas quantidades médias anuais transportadas na área mencionada, nas fracções dissolvida e particulada, obtidas por extrapolação; estas estimativas foram calculadas admitindo que não existem diferenças relevantes entre marés vivas e marés mortas e excluindo a ocorrência de situações eventualmente importantes para o balanço de massas, tais como temporais.

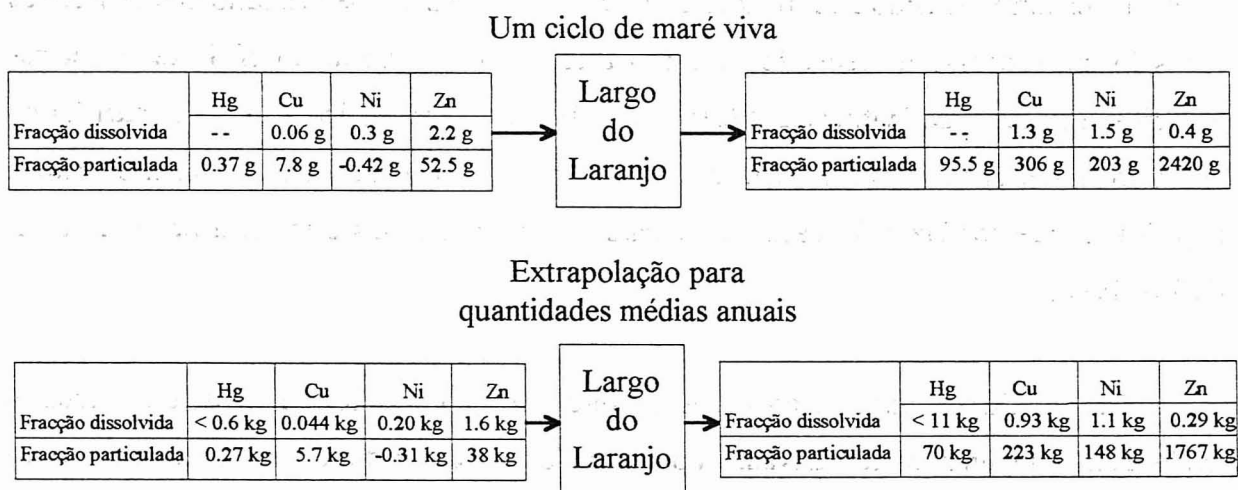


Figura 3.3.7. - Quantidades de mercúrio, zinco, cobre e níquel na fracção dissolvida e particulada transportados na área do Largo do Laranjo.

### **3.3.7. COMPARAÇÃO DAS ESTIMATIVAS DE MERCÚRIO ACUMULADO NOS SEDIMENTOS DA ÁREA MAIS CONTAMINADA COM A DA QUANTIDADE TRANSPORTADA PARA O RESTO DA RIA**

Os valores estimados neste trabalho para o fluxo de mercúrio particulado no Cais do Chegado, evidenciam a diferença entre a quantidade média anual de mercúrio que foi depositada nos sedimentos do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo (referida anteriormente como sendo da ordem dos 565 kg, excluindo o Canal do Chegado) e a quantidade média anual que é transportada para fora destas zonas, através do Canal do Chegado (estimada como sendo da ordem de 70 kg) e indicam que o mercúrio é retido eficientemente nos sedimentos do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo (valor médio anual de 88%), ocorrendo um transporte na fracção particulada que, em média, se pode estimar em cerca de 12% da quantidade média anual de metal que foi acumulada nos sedimentos. Refira-se que os valores apresentados correspondem a estimativas obtidas apenas com base nos resultados das determinações efectuadas no âmbito deste trabalho. Contudo, as estimativas apresentadas constituem os primeiros valores disponíveis para quantificar a relação entre a quantidade de mercúrio acumulado nos sedimentos da área de maior contaminação e o transportado na fracção particulada para fora desta área.

A retenção do mercúrio no Largo do Laranjo deve ser devida principalmente à formação de sulfuretos do metal, tal como se mencionou anteriormente; a importância de formas de enxofre reduzido na formação de compostos insolúveis de mercúrio nos sedimentos tem sido um processo de retenção do metal aceite como sendo muito eficiente em outros estuários (Förstner and Wittmann, 1981; D'Itri, 1990). Outra explicação para a retenção do mercúrio nos sedimentos da área mencionada é a associação do mercúrio com a matéria orgânica, o que conduz à formação de compostos muito estáveis e também pouco solúveis (D'Itri, 1990).

Em conclusão, pode dizer-se que os resultados obtidos com esta parte do trabalho evidenciam que uma parte relevante do mercúrio descarregado no início do Esteiro de Estarreja fica retida nos sedimentos do Canal e nos do Largo do Laranjo. Contudo, os resultados também indicam que ocorre remobilização gradual do mercúrio acumulado nos sedimentos da área mais contaminada, contribuindo os processos de transporte induzidos pelas marés para que a área constitua, eventualmente durante muito tempo, uma fonte de

contaminação em mercúrio para a Ria, apesar de terem diminuído as descargas do metal. Este aspecto torna importante que sejam tomadas medidas que diminuam ou eliminem o risco potencial de contaminação permanente da Ria com mercúrio, uma vez que este é um metal muito tóxico.

### 3.4. ENSAIOS DE DESSORÇÃO E DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DA RIA DE AVEIRO

Os ensaios de adsorção e de desorção de mercúrio, realizados no laboratório no âmbito deste trabalho, tiveram por objectivo uma melhor compreensão dos resultados das análises de campo. Pretendeu-se com estes ensaios avaliar principalmente a influência nas características de adsorção e de desorção do mercúrio, dos parâmetros salinidade e tempo de contacto e relacionar os resultados obtidos com as alterações observadas na área da Ria de Aveiro estudada.

#### 3.4.1. ENSAIOS DE DESSORÇÃO

Nos ensaios de desorção de mercúrio de sedimentos contaminados com o metal recolhidos na Ria de Aveiro, os resultados são apresentados na forma de quantidade de mercúrio determinada na fracção dissolvida e associado às partículas em suspensão, após os sedimentos contaminados terem sido colocados em contacto com água doce e água salgada, para diferentes intervalos de tempo. O procedimento experimental adoptado para a realização destes ensaios, provocou arejamento e conseqüentemente originou condições oxidantes na suspensão.

*Tabela 3.4.1. - Concentrações de mercúrio dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) e associado às partículas em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinadas após contacto, para diversos tempos, de sedimentos contaminados com o metal, com água doce e água salgada.*

Tempo	Água doce		Água salgada	
	[Hg] dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	[Hg] particulado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	[Hg] dissolvido ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	[Hg] particulado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
15 min.	< L.D.	148 $\pm$ 5	< L.D.	246 $\pm$ 11
90 min.	< L.D.	191 $\pm$ 8	< L.D.	261 $\pm$ 12
210 min.	< L.D.	223 $\pm$ 11	< L.D.	249 $\pm$ 10
1 dia	< L.D.	207 $\pm$ 8	< L.D.	252 $\pm$ 10
3 dias	< L.D.	215 $\pm$ 10	< L.D.	250 $\pm$ 12
7 dias	< L.D.	209 $\pm$ 8	< L.D.	248 $\pm$ 10

*L.D. - limite de detecção (15 ng l<sup>-1</sup>);  
valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.*

Os sedimentos utilizados nestes ensaios foram recolhidos no Esteiro de Estarreja e tinham uma concentração de mercúrio total de 348  $\mu\text{g g}^{-1}$  (coeficiente de variação de 4%). Os valores de pH e de condutividade das águas usadas nos ensaios apresentam-se na Tabela 3.4.2.

Após contacto com os sedimentos, o pH da água, durante o período em que decorreu o ensaio, variou entre 7.5 e 7.8.

Tabela 3.4.2. - pH, condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) e salinidade das águas usadas nos ensaios de dessorção de mercúrio de sedimentos.

	pH	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Salinidade
Água do mar	7.9	45100	33
Água doce (Antuã)	6.9	190	0

A quantidade de mercúrio em solução após contacto desta com os sedimentos pode ser proveniente quer do mercúrio associado às partículas por forças físicas (adsorção de carácter electrostático), podendo ocorrer troca iónica com os iões da solução e libertação do mercúrio, quer por oxidação de alguns compostos aos quais o mercúrio estava associado e cuja alteração do estado de oxidação tem por consequência a libertação de metal para a solução. Os resultados apresentados na Tabela 2.2.5., sobre comparação das concentrações de mercúrio nos sedimentos separados granulometricamente por via seca e via húmida, permitem dizer que o metal é removido dos sedimentos por lavagem destes com água doce, tendo-se determinado perdas de mercúrio, provocadas por lexiviação, em sedimentos recolhidos no Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo, respectivamente da ordem de 86% e 73%. O facto de as concentrações de mercúrio na fracção dissolvida, determinados nas soluções de lavagem destes sedimentos, terem sido inferiores a  $15 \text{ ng l}^{-1}$ , indica que o mercúrio lexiviado pela água se associou em formas não lábeis com a matéria coloidal presente em solução (provavelmente com as partículas de óxidos hidratados e de matéria orgânica).

Na Tabela 3.4.1. pode verificar-se que, para os tempos de recolha de amostras utilizados nos ensaios de dessorção de mercúrio, a quantidade de metal que ficou em solução foi sempre inferior ao limite de detecção do método analítico usado na determinação das concentrações, ou seja, inferior a  $15 \text{ ng l}^{-1}$ . Estes resultados indicam que, apesar de se ter provocado oxigenação dos sedimentos e oxidação do sulfureto de mercúrio (principal forma em que se admite que esteja o mercúrio nos sedimentos utilizados), os iões do metal que ficaram em solução se associaram de novo com fracções particuladas existentes na suspensão; estes resultados permitem constatar da elevada afinidade do mercúrio pela fracção particulada. O mercúrio remobilizado dos sulfuretos pode ter-se associado aos óxidos de ferro que se

formaram devido à maior oxigenação do sedimento (D'Itri, 1990), até porque a reacção de oxidação dos sulfuretos é cineticamente mais lenta que a de oxidação do ferro (Stumm and Morgan, 1981). Por outro lado, o mercúrio nos sedimentos que não está presente na forma de sulfureto de mercúrio, deve encontrar-se associado com a matéria orgânica (D'Itri, 1990) (outra forma do metal nos sedimentos da Ria, indicada pelas correlações significativas verificadas entre os dois parâmetros) e não é facilmente remobilizado, uma vez que estes compostos são estáveis e não libertam o metal para a solução em quantidades relevantes nas condições de salinidade e pH que existem geralmente nos sistemas estuarinos (D'Itri, 1990).

Os resultados de concentração de mercúrio nas partículas suspensas, apresentados na Tabela 3.4.1., mostram que a matéria em suspensão, tem níveis mais elevados do metal em água salgada, mas que estes são da mesma ordem de grandeza para as duas salinidades estudadas e para os diferentes tempos de contacto sedimento-água (comparação dos valores medianos de concentração de mercúrio particulado determinados nas soluções de diferente salinidade, indica que estes não são estatisticamente diferentes, para um nível de confiança de 95%); estes resultados indicam que a salinidade não tem uma influência relevante no processo de dessorção do mercúrio e na associação do metal com outras fracções particuladas.

Os resultados da Tabela 3.4.1. indicam que não aumenta, de forma quantificável, a concentração de mercúrio remobilizado para a fracção dissolvida, quando aumenta a salinidade da água em contacto com os sedimentos. Resultados semelhantes foram obtidos para outros metais em outros sistemas (Millward and Moore, 1982).

Os resultados das análises de mercúrio na água intersticial dos sedimentos, são confirmados com estes ensaios, verificando-se que o mercúrio presente neste tipo de água não contribui, de forma mensurável, para que haja mercúrio dissolvido na coluna de água. Assim, pode dizer-se que, a difusão de mercúrio da água intersticial e os mecanismos de dessorção do metal dos sedimentos não contribuem de forma relevante para a quantidade de mercúrio dissolvido presente na coluna de água que circula no Esteiro de Estarreja. A principal fonte do metal para a fracção dissolvida é o efluente industrial.

Em experiências anteriores (Duarte *et al.*, 1991) de dessorção de mercúrio de sedimentos também recolhidos na Ria, foram quantificáveis os teores de mercúrio dissolvido, para tempos de contacto do sistema sedimento-água semelhantes aos deste trabalho. As diferenças mais relevantes entre esses ensaios e os realizados no âmbito deste trabalho, encontram-se no grau de contaminação com mercúrio e na fracção granulométrica dos

sedimentos utilizados. No trabalho mencionado os sedimentos tinham concentrações de mercúrio total de  $684 \pm 4 \mu\text{g g}^{-1}$  (valor médio e respectivo desvio padrão) e foi usada a fracção de tamanho inferior a  $40 \mu\text{m}$  (Duarte *et al.*, 1991). A maior concentração de mercúrio nos sedimentos usados nos estudos anteriores, pode ter contribuído para que fossem libertadas para a solução quantidades maiores do metal que, mesmo associando-se com outras fracções particuladas (óxidos de ferro formados e matéria orgânica), permanece em solução em quantidades mensuráveis.

### 3.4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Na Tabela 3.4.3. são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção de mercúrio em sedimentos recolhidos no Rio Antuã; os ensaios foram efectuados usando a fracção de tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$ , correspondendo esta fracção ao tamanho das partículas que estão geralmente em suspensão (Förstner and Wittmann, 1981; Förstner, 1990) e que, por isso, são responsáveis pelos equilíbrios de distribuição do metal entre a fracção dissolvida e particulada na coluna de água. O elemento foi adicionado na forma de cloreto de mercúrio. Os resultados da Tabela 3.4.3. estão expressos em termos de percentagem de mercúrio adsorvido relativamente à quantidade de metal adicionada à solução e que foi determinada nos ensaios em branco. A concentração de mercúrio nas partículas de tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  dos sedimentos recolhidos no Rio Antuã e usadas nestes ensaios é  $0.72 \mu\text{g g}^{-1}$  (coeficiente de variação de 3%).

Tabela 3.4.3. - Percentagens de mercúrio adsorvido em sedimentos recolhidos no Rio Antuã, em águas de diferente salinidade e para dois tempos de contacto do sistema sedimento/solução.

Quantidade Hg adicionada ( $\mu\text{g}$ ) (em $20 \text{ cm}^3$ )	Hg adsorvido (%)					
	Água doce		50 % água doce + 50 % água salgada		Água salgada	
	t = 2 horas	t = 24 horas	t = 2 horas	t = 24 horas	t = 2 horas	t = 24 horas
1	100	100	100	100	100	100
10	$94 \pm 2$	$99 \pm 1$	$57 \pm 3$	$93 \pm 3$	$49 \pm 3$	$91 \pm 3$
100	$96 \pm 2$	$99 \pm 2$	$11 \pm 1$	$42 \pm 2$	$7 \pm 1$	$53 \pm 2$

Valores tabelados correspondem a medianas e amplitudes.

As quantidades de mercúrio adicionadas à solução que foi colocada em contacto com os sedimentos, correspondem a uma concentração em solução de 50, 500 e  $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ , ou seja, são valores superiores de mercúrio dissolvido que os determinados na maior parte das amostras recolhidas na descarga directa do efluente industrial que contem mercúrio. A análise

dos resultados apresentados na Tabela 3.4.3. evidencia que no caso da água doce, o processo de adsorção ocorre para um período de tempo inferior a duas horas; no caso da água salgada e para quantidades de mercúrio da ordem da centena de microgramas, um tempo de 24 horas foi insuficiente para que ocorresse total remoção do metal da solução.

A análise dos resultados da Tabela 3.4.3. indica que as partículas usadas nos ensaios de adsorção têm uma elevada capacidade de adsorver quantidades pequenas de mercúrio rapidamente e que esta é independente da salinidade da solução. Quando a quantidade do metal em solução aumenta, a capacidade de adsorção é dependente, pelo menos, dos dois factores avaliados, ou seja, da salinidade da solução e do tempo de contacto do sistema sedimento-água. Quando a salinidade da água é mais elevada, verifica-se que a quantidade de mercúrio adsorvido é menor; contudo, a quantidade de mercúrio adsorvido aumenta, para a mesma salinidade, com o tempo, podendo atingir-se em água salgada, o mesmo teor de adsorção que em água doce, se o tempo de contacto do sistema aumentar para 24 horas.

Os resultados indicam que em água com alguma salinidade, o equilíbrio de distribuição do mercúrio entre a fracção dissolvida e particulada, não é atingido em duas horas. Trabalhos sobre adsorção de outros metais em fracções particuladas, evidenciaram o facto deste equilíbrio ser, geralmente, rapidamente estabelecido, para tempos da ordem das duas ou três dezenas de minutos (Förstner and Wittmann, 1981).

Na água doce verificou-se, para os níveis de concentração avaliados, uma capacidade de adsorção de mercúrio dissolvido elevada, mesmo para tempos de contacto de apenas duas horas; o mesmo foi observado em outros trabalhos (Saouter *et al.*, 1993). A comparação dos resultados obtidos com água do mar e com a mistura em partes iguais de água do mar e de água doce, mostra que estes são da mesma ordem de grandeza, o que evidencia a influência que a salinidade da água pode ter na adsorção de mercúrio, mesmo em zonas afastadas do contacto directo com as águas do mar. O comportamento do mercúrio nestes ensaios é diferente do referido para outros metais, em que se verificou que para quantidades de partículas superiores a  $100 \text{ mg l}^{-1}$ , a adsorção era independente da salinidade (Millward and Moore, 1982).

Os resultados dos ensaios de adsorção de mercúrio evidenciam a importância que a salinidade da coluna de água pode ter no equilíbrio de distribuição do metal entre a fracção dissolvida e particulada e permitem explicar, pelo menos em parte, os valores dos coeficientes



de distribuição do mercúrio entre estas duas fracções, apresentados anteriormente para o Esteiro de Estarreja.

Os coeficientes de distribuição determinados em Julho de 1993 são da ordem de  $3 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ , o que representa uma associação do metal com a fracção particulada de cerca de 80%. Estes mesmos coeficientes têm valores da ordem de  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$  em Outubro de 1993 e Abril de 1994, ou seja, a associação com a fracção particulada em suspensão passa a ser de cerca de 90%. A diferença verificada nos coeficientes de distribuição do mercúrio entre a fracção dissolvida e particulada em suspensão, pode ser explicada pelos diferentes valores de condutividade medidos na coluna de água nos meses referidos. Em Outubro de 1993 e Abril de 1994, a condutividade da água no Esteiro de Estarreja teve, respectivamente, um valor médio de 1536 e de 5367  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , valores estes inferiores aos medidos em Julho de 1993, em que se verificou um valor médio de 24850  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , o que permite explicar a menor associação do metal com a fracção particulada em Julho de 1993.

Outra influência na distribuição do mercúrio entre a fracção dissolvida e particulada, que este trabalho permitiu identificar nas condições em que foi realizado, é a do tempo de contacto das partículas com a solução que contem o metal. Os resultados obtidos permitem explicar, pelo menos parcialmente, os valores do coeficiente de distribuição do mercúrio determinados em Novembro de 1993 e Janeiro de 1994 no Esteiro de Estarreja. Nestes meses o caudal de água que circula no Esteiro é superior ao de outras épocas do ano, devido à maior quantidade de água que entra no início do Esteiro, na confluência com o Esteiro Velho e à pluviosidade. Por este motivo, o tempo de permanência das partículas junto ao local de descarga do efluente industrial é menor, o que contribui para diminuir a quantidade de metal que estas são capazes de remover da solução e explica a menor associação do mercúrio com a fracção particulada verificada nestas épocas do ano, originando concentrações na fracção dissolvida que podem atingir os 98%, como se verificou em Janeiro de 1994.

Em conclusão, pode dizer-se que os ensaios laboratoriais de adsorção e de dessorção de mercúrio permitiram compreender melhor a reactividade do metal na interface partícula-água e a variabilidade observada nos coeficientes de distribuição do mercúrio no Esteiro de Estarreja com a época do ano, o que significa que é possível prever o valor deste coeficiente em função das condições que prevalecem no sistema estuarino. Os ensaios de adsorção evidenciaram ainda que a associação do mercúrio dissolvido com as partículas do Rio Antuã que são descarregadas no início do Esteiro de Estarreja é rápida, principalmente porque no

local prevalecem condições de baixa salinidade e que estas partículas têm uma elevada capacidade de associar a si o metal presente na fracção dissolvida, contribuindo para que na coluna de água do Esteiro o metal esteja predominantemente na fracção particulada.

## **CAPÍTULO 4**

### **MODELIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA E NO LARGO DO LARANJO**

#### **4. MODELIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA E NO LARGO DO LARANJO**

A utilização de modelos simples, que descrevem de forma resumida o comportamento de metais em sistemas estuarinos, tem como principal objectivo a previsão e a quantificação das eventuais modificações que ocorrerão no sistema. Devido ao facto de os processos físico-químicos que se processam nos estuários terem uma grande variabilidade no espaço e no tempo, a sua completa caracterização através de medições no campo exigiria repetidas e prolongadas campanhas de amostragem. Para que tal fosse realizável, seria preciso um dispêndio de meios e de tempo difícil de conseguir. Com os modelos o número de medições necessárias pode ser diminuído, sendo contudo indispensável fazer as determinações que permitam estabelecer o comportamento do metal, em termos de reactividade, distribuição e transporte, o que vai posteriormente permitir caracterizar algumas das situações que podem ocorrer, estimar valores para algumas variáveis que expliquem os principais processos presentes no sistema e tornem compreensíveis as interacções entre as diferentes fracções que o constituem.

O desenvolvimento de um modelo simples que explique o comportamento do mercúrio na área estudada é o objectivo deste capítulo e para o atingir serão usados resultados anteriormente obtidos com a realização do trabalho de campo e laboratorial de uma forma que se pretende integrada.

##### **4.1. MODELIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO E DO TRANSPORTE DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA E NO LARGO DO LARANJO**

Na Figura 4.1.1. apresentam-se esquematicamente as possíveis interacções do mercúrio descarregado pelo efluente industrial com as diferentes fracções abióticas que constituem a área estudada.

O mercúrio descarregado para a Ria, enquanto permanecer na coluna de água, está sujeito a permanente transporte, quer na fracção dissolvida, quer na fracção particulada. Os resultados obtidos indicam uma pequena contribuição anual da fracção dissolvida (inferior a 11 kg) para o transporte do metal da área mais contaminada e uma interacção do metal com a

fracção particulada em suspensão (valores do coeficiente de distribuição do metal no Esteiro de Estarreja da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  l kg<sup>-1</sup>), onde foram determinadas concentrações de mercúrio, por vezes da mesma ordem de grandeza que as dos sedimentos superficiais (Tabela 3.2.1., página 163).

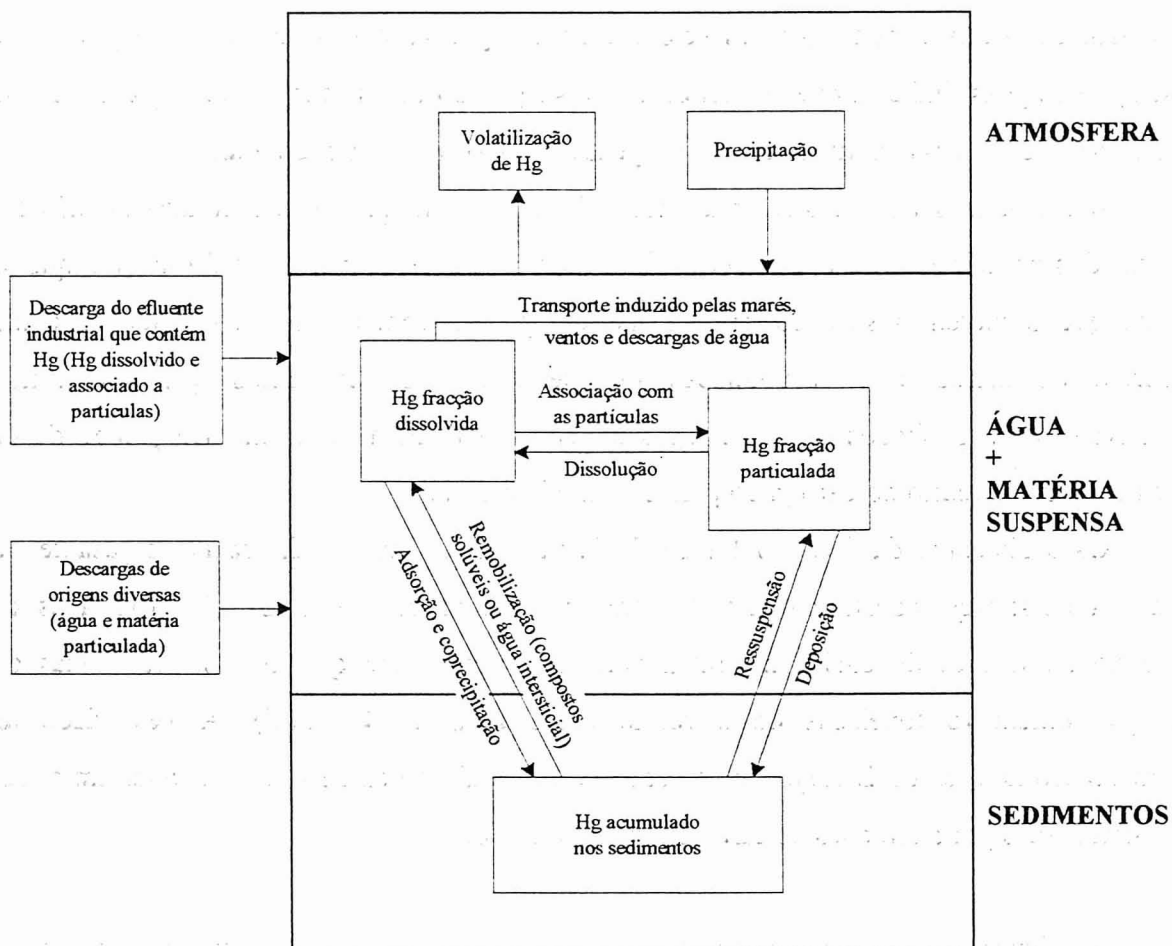


Figura 4.1.1. - Esquema representativo das interações do mercúrio com os compartimentos abióticos da Ria.

A concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão depende essencialmente da quantidade de mercúrio descarregado pelo efluente industrial, da quantidade de partículas não contaminadas com o metal introduzidas com as diversas descargas de água que ocorrem na área onde foi efectuado o estudo e da ressuspensão dos sedimentos superficiais contaminados, induzida pelas marés e/ou pelos ventos. A influência do processo de ressuspensão na quantidade de mercúrio na coluna de água não foi avaliada, mas a contribuição da ressuspensão provocada pelo movimento da água induzido pelas marés na concentração de partículas suspensas, foi estimada como tendo valores da ordem de 80% no

Esteiro de Estarreja e de 60 a 70% no Largo do Laranjo. A contribuição do efluente industrial para a quantidade de mercúrio presente na área estudada pode ser avaliada na Tabela 3.1.1. e a contribuição das entradas de água para a quantidade de partículas que circulam no Esteiro pode ser avaliada na Tabela 3.1.2. Os elevados conteúdos de partículas finas (percentagens de tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  da ordem de 40%) que constituem os sedimentos das zonas que não se situam em locais com as maiores velocidades da água (canal de navegação e pontos de descarga de águas) indicam que as partículas em suspensão devem ter pequena granulometria média, podendo por isso permanecer em suspensão e associar a si o mercúrio.

A coluna de sedimentos da área amostrada revelou que prevalecem condições anóxicas a partir dos primeiros 2 a 5 mm superficiais. Nos sedimentos as principais formas em que se admite que o mercúrio se encontra é como compostos com a matéria orgânica e como sulfureto de mercúrio. A acumulação de mercúrio nos sedimentos que vão sendo sucessivamente depositados em zonas de sedimentação relativamente uniforme, depende da quantidade de mercúrio descarregado pelo efluente industrial.

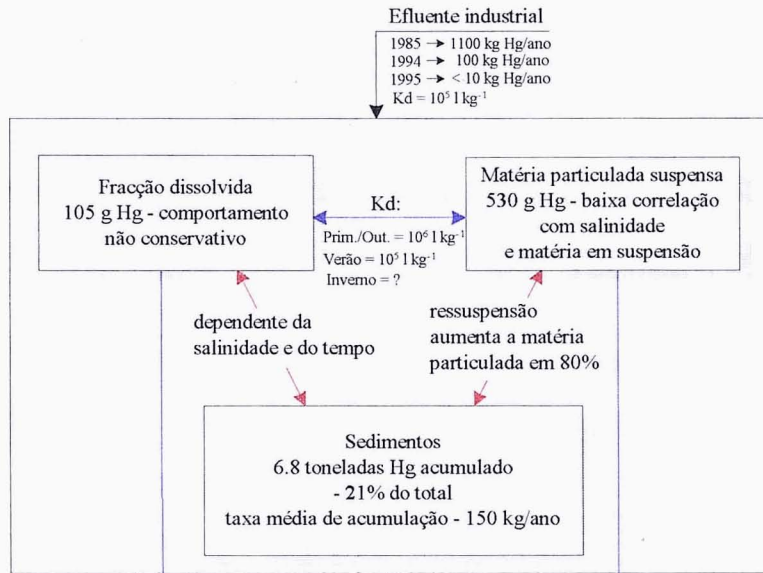
Os sedimentos da área do Largo do Laranjo que fica imediatamente a jusante do Esteiro de Estarreja constituem um depósito importante de mercúrio (10.6 toneladas de mercúrio numa área de 0.47  $\text{km}^2$ ) relativamente à quantidade que as restantes zonas do Laranjo contém (8 toneladas de mercúrio numa área de 1.2  $\text{km}^2$ ). A velocidade de sedimentação na área do Laranjo foi estimada como sendo cerca de 4 cm por ano, em zonas não perturbadas por alterações de carácter antropogénico.

Na Figura 4.1.2. está representado um modelo que resume as contribuições que a realização deste trabalho permitiu obter para caracterizar o comportamento do mercúrio na área de maior contaminação com o metal da Ria de Aveiro. A Ria de Aveiro foi dividida em três “caixas”: uma representa o Esteiro de Estarreja, outra a zona do Largo do Laranjo e a última o resto da Ria. A azul assinalam-se as estimativas obtidas com a realização deste trabalho e a vermelho as variáveis que necessitam de ser quantificadas em posterior trabalho de campo e de laboratório.

O objectivo mais importante deste modelo de três caixas é compreender o transporte actual e futuro do mercúrio na área de maior contaminação. As quantidades de metal acumulado nos sedimentos das caixas que representam o Esteiro e o Laranjo foram previamente estimadas e apresentadas. Uma aproximação semelhante à utilizada para efectuar estas estimativas, permite estimar a quantidade de mercúrio acumulado nos sedimentos das

**ESTEIRO DE  
ESTARREJA**

Área = 0.7 km<sup>2</sup>



<< 0.6 kg Hg/ano

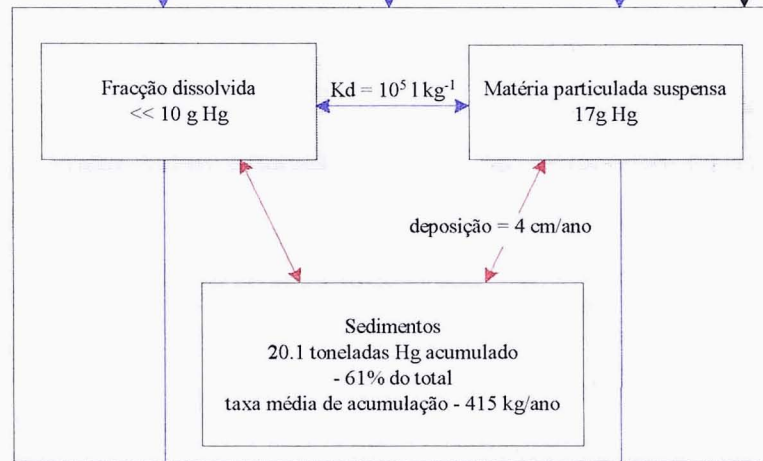
Caudal água = 1.4 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>  
 Matéria particulada = 6.2 x 10<sup>2</sup> ton./ano

270 g Hg/ano

Rio Antuã  
 Q Verão = 0.11 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>  
 Q Inverno = 3.7 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>

**LARGO DO  
LARANJO**

Área = 1.7 km<sup>2</sup>



<< 11 kg Hg/ano

Caudal água = 25.5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>  
 Matéria particulada = 2.2 x 10<sup>4</sup> ton./ano

70 kg Hg/ano  
 12% Hg acumulado

**RESTO  
DA RIA**

Área = 40 km<sup>2</sup>

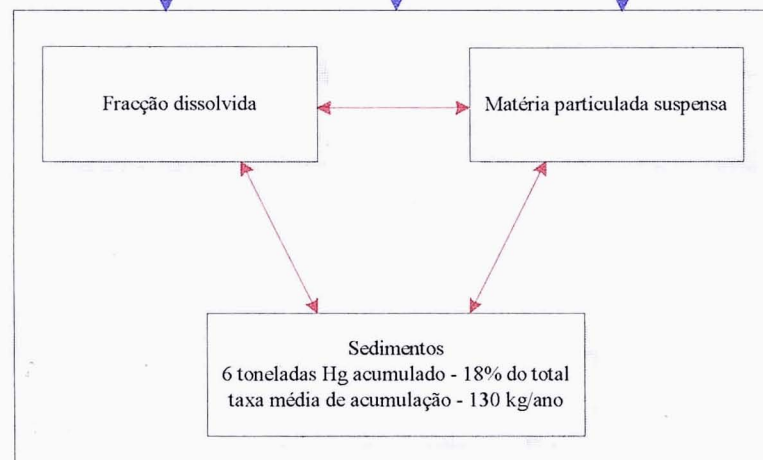


Figura 4.1.2. - Modelo simplificado de caracterização do comportamento do mercúrio na área de maior contaminação da Ria de Aveiro.

áreas da Ria mais afastadas da fonte de contaminação; admitindo uma área para a Ria de Aveiro de 40 km<sup>2</sup>, uma coluna de sedimento contaminado de 0.5 m (Hall *et al.*, 1987) e um valor médio de concentração de mercúrio de 0.2 µg g<sup>-1</sup>, obtém-se uma quantidade de metal acumulado de 6 toneladas. A quantidade média de metal acumulado nos sedimentos, devido a adsorção ou a deposição de partículas contaminadas, corresponde assim a 150 kg por ano no Esteiro de Estarreja, a 415 kg por ano no Largo do Laranjo e a 130 kg por ano no resto da Ria. A quantidade total de mercúrio acumulada nos sedimentos de toda a área da Ria foi estimada como sendo cerca de 33 toneladas, o que representa uma deposição média anual de aproximadamente 730 kg.

Os valores de caudal do efluente industrial e as quantidades de mercúrio rejeitadas em anos diferentes para o Esteiro de Estarreja foram cedidos pela indústria. De acordo com dados publicados anteriormente (Pássaro e Costa, 1985; Lima, 1986), em 1985 eram rejeitados 1100 kg de mercúrio por ano (3 kg por dia); antes da entrada em funcionamento da unidade de desmercurização do efluente industrial em Março de 1994, eram descarregados cerca de 100 kg por ano e a partir dessa data a quantidade de metal rejeitado deve ser da ordem dos 10 kg por ano. A evolução dos valores de mercúrio rejeitados na Ria a partir do efluente industrial evidencia uma diferença relevante do grau de contaminação a que o ecossistema tem estado sujeito na última década.

Os coeficientes de distribuição do mercúrio no Esteiro de Estarreja em meses que correspondem às diferentes épocas do ano e que reflectem a interacção sazonal do mercúrio entre a água e a matéria particulada em suspensão, foram determinados no âmbito deste trabalho; os referidos coeficientes para o Largo do Laranjo foram estimados, admitindo um valor para o mercúrio dissolvido igual ao mais baixo valor do limite de detecção (14 ng l<sup>-1</sup>) e para o mercúrio particulado, um valor da ordem de grandeza da mediana das determinações efectuadas no Largo do Laranjo em Abril de 1994 (1 µg g<sup>-1</sup>); com base nos valores apresentados o coeficiente de distribuição estimado é da ordem de 0.7 x 10<sup>5</sup> l kg<sup>-1</sup>.

A quantidade média de mercúrio dissolvido e particulado presente na coluna de água da área estudada foi calculada para uma altura de água correspondente a uma situação de maré intermédia (aproximadamente 50 cm de altura), considerando valores de concentração para o Esteiro de Estarreja de 0.3 µg l<sup>-1</sup> na fracção dissolvida e 50 µg g<sup>-1</sup> na fracção particulada e para



o Largo do Laranjo  $< 14 \text{ ng l}^{-1}$  na fracção dissolvida e  $1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  na fracção particulada e valores médios de concentração de matéria particulada em suspensão nas zonas referidas, respectivamente, de  $30 \text{ mg l}^{-1}$  e de  $20 \text{ mg l}^{-1}$ .

O valor estimado para o fluxo anual médio de mercúrio total da área de maior contaminação para o resto da Ria é da ordem de 12% relativamente à quantidade anual média de metal acumulado nos sedimentos. Se o transporte do metal da zona de maior contaminação tivesse sido da ordem de 70 kg por ano (valor estimado no âmbito deste trabalho), nos sedimentos das zonas da Ria afastadas da fonte de contaminação, nos últimos 45 anos teriam sido acumuladas cerca de 3 toneladas de mercúrio; seriam necessários cerca de 85 anos para acumular as 6 toneladas estimadas anteriormente; há, portanto, que admitir que o transporte em anos anteriores já foi superior e que as diversas descargas de esgotos domésticos e industriais que ocorreram para o ecossistema nos últimos anos, também contribuíram com parte do mercúrio hoje acumulado nos sedimentos da Ria. Os valores apresentados anteriormente para a quantidade de mercúrio rejeitado pelo efluente industrial nos últimos anos, permitem que se admita como provável a hipótese de em anos anteriores o fluxo de mercúrio da área mais contaminada ter sido efectivamente superior ao valor estimado neste trabalho.

Os fluxos de mercúrio na área estudada ocorrem no sentido do mar. O fluxo de mercúrio dissolvido por ano foi calculado com base no valor inferior do limite de detecção do método analítico de determinação da concentração ( $14 \text{ ng l}^{-1}$ ) e no volume de água exportado em cada um dos locais amostrados.

Desde que a indústria de cloro e soda cáustica instalou uma unidade de desmercurização do efluente, o que ocorreu no mês anterior ao da realização do trabalho de estimativa do transporte de metais (Março de 1994), os valores estimados indicam um transporte mais importante do metal da zona do Largo do Laranjo para o Canal do Chegado (70 kg por ano) do que do Esteiro de Estarreja para o Laranjo (270 g), o que representa um maior problema de contaminação da Ria actualmente colocado pela deposição progressiva de partículas contaminadas com mercúrio no Largo do Laranjo ocorrida ao longo dos anos.

A análise global dos valores apresentados no modelo da Figura 4.1.2. permite avaliar o comportamento actual e futuro do mercúrio na área mais contaminada da Ria de Aveiro e retirar algumas conclusões:

- O caudal e a quantidade de mercúrio rejeitado pelo efluente industrial variaram as suas características desde o início de laboração da fábrica de cloro e soda cáustica até aos dias de hoje, influenciando directamente o grau de contaminação com o metal das zonas próximas da descarga.
- O mercúrio na coluna de água do Canal onde é efectuada a descarga do metal encontra-se predominantemente associado com a fracção particulada em suspensão, com valores da ordem de 80 a 90%; contudo, o coeficiente de distribuição do metal entre as fracções dissolvida e particulada apresenta variações sazonais, sendo estas mais evidentes durante o Inverno. Na coluna de água do Largo do Laranjo o mercúrio encontra-se também associado com a fracção particulada em suspensão.
- Os sedimentos do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo podem ser considerados um depósito do metal descarregado pelo efluente, se comparadas as quantidades existentes nestas zonas (25.4 toneladas numa área de 1.7 km<sup>2</sup>) com as mesmas no resto da Ria (6 toneladas numa área de 40 km<sup>2</sup>); a acumulação do metal nos sedimentos das zonas próximas da sua descarga contribuiu para diminuir a sua dispersão em toda a Ria.
- O transporte do metal da área mais contaminada é feito na fracção particulada em suspensão e é actualmente mais relevante a quantidade exportada do Largo do Laranjo para o resto da Ria do que do Esteiro de Estarreja para o Largo do Laranjo; esta não deve ter sido a situação que se verificou sempre na zona estudada; a elevada quantidade de metal acumulado nos sedimentos próximos do início do Largo do Laranjo indica um transporte relevante do metal para a área do Laranjo em anos anteriores. A quantidade média anual de metal transportado corresponde actualmente a cerca de 12% da que foi acumulada, em média e em cada ano, nos sedimentos situados a montante (admitindo uma deposição média anual semelhante nos últimos 45 anos).
- É de prever que no futuro próximo o Largo do Laranjo continue a constituir uma fonte permanente de mercúrio para a Ria, devido às elevadas quantidades de metal acumuladas nos seus sedimentos e à importância do movimento da água induzido pela maré na ressuspensão de partículas contaminadas. Apesar de se ter verificado um decréscimo nos teores de mercúrio dos sedimentos superficiais da área estudada nos últimos dez anos e de

se poder esperar que essa tendência se continue a verificar no futuro, um cuidado especial deve ser tido em consideração com a exportação do metal para o resto da Ria nos próximos vinte anos, período de tempo estimado para que as concentrações de mercúrio nos sedimentos mais superficiais de toda a área estudada atinjam valores semelhantes aos das restantes áreas da Ria por deposição natural de sedimentos novos menos contaminados.

- Os resultados indicam que se pode prever que o processo de transporte a partir do Largo do Laranjo contribuirá cada vez em menor escala para a contaminação do ecossistema estuarino com mercúrio. A exportação do metal teve necessariamente de ser superior em anos anteriores para que a contaminação de áreas da Ria afastadas da fonte de contaminação atingisse os níveis actuais.
- A hipótese de uma diminuição gradual dos níveis de mercúrio transportados a partir da área mais contaminada só será válida, se não ocorrerem na área mencionada quaisquer alterações antropogénicas que perturbem a camada de sedimento existente. Qualquer intervenção humana na área pode contribuir para modificar as condições existentes, alterar de forma relevante o equilíbrio na zona e provocar um aumento da exportação do metal.

A estimativa obtida para a quantidade actual de mercúrio exportada do Largo do Laranjo para o resto da Ria (70 kg por ano), coloca alguns problemas relacionados com a progressiva e contínua contaminação de áreas da Ria afastadas da principal fonte do metal e com a possível contaminação dos organismos vivos dessas áreas, que continuam a ser pescados e vendidos para a alimentação Humana.

A elevada toxicidade do mercúrio e o perigo permanente que uma área tão contaminada como a do Largo do Laranjo (mercúrio acumulado nos sedimentos da ordem das 27 toneladas) constitui para todo o ecossistema da Ria de Aveiro, contribuíram para que no âmbito deste trabalho sejam sugeridas algumas hipóteses de minimização deste problema, usando como termo de comparação soluções adoptadas em estudos realizados noutros sistemas onde existem problemas de contaminação antropogénica com mercúrio (Parks and Hamilton, 1987; Hosokawa, 1993; EPA and CIESIN, 1996).

Na Figura 4.1.3. são apresentados alguns aspectos gerais que devem estar presentes aquando da tomada de decisões que proponham equacionar e resolver um problema importante como é o da contaminação com mercúrio de um ecossistema fundamental para o equilíbrio da região envolvente, como é exemplo a Ria de Aveiro.

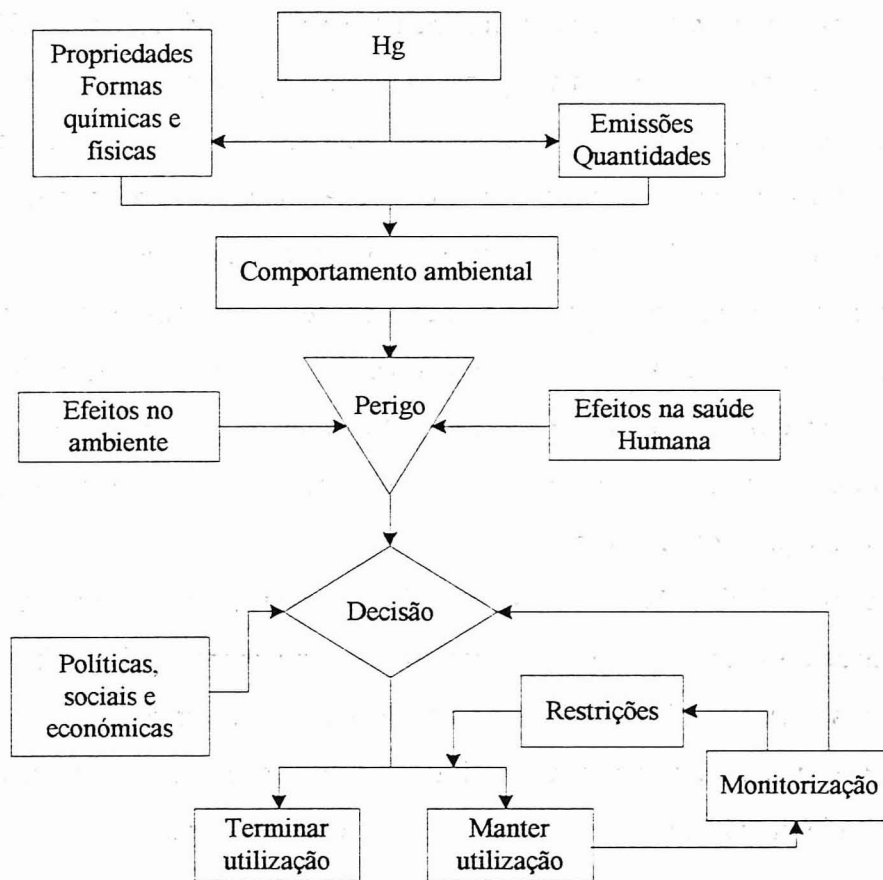


Figura 4.1.3. - Esquema representativo das possíveis opções que decorrem da existência de contaminação antropogénica com mercúrio de um sistema.

Permitir que na área da Ria de Aveiro os processos naturais sejam os únicos a contribuir para a sua recuperação, pode constituir um risco demasiado grande (Kudo and Miyahara, 1992; Parks and Hamilton, 1987), uma vez que a actual situação de contaminação dos sedimentos superficiais das áreas próximas da descarga industrial do metal, pode demorar cerca de 20 anos (valor estimado no âmbito deste trabalho) para atingir de novo valores de concentração semelhantes aos das restantes áreas da Ria e durante todo esse período os processos de transporte permanecerão activos.

Isolar toda a área do Largo do Laranjo do resto da Ria, para evitar os processos de contínua exportação do mercúrio, não parece possível devido à importância atribuída pelas populações da zona envolvente a essa área como meio de transporte e comunicação entre vizinhos, de lazer e de atracção turística.

Isolar apenas o Esteiro de Estarreja, não contribuiria para resolver o problema mais grave, pois apesar de os sedimentos do Canal estarem mais contaminados com mercúrio que

quaisquer outros da Ria, a quantidade de metal neles acumulada corresponde apenas a cerca de 37% da mesma nos sedimentos do Largo do Laranjo.

Retirar toda a coluna de sedimentos contaminados com mercúrio da área do Largo do Laranjo, tal como foi feito na região de Minamata (Kudo and Miyahara, 1992), seria economicamente tão dispendioso, que seria difícil arranjar financiamento para um projecto dessa dimensão. Por outro lado, esta última hipótese colocava o problema de decidir onde colocar as muitas toneladas de material contaminado que seria retirado de uma área tão extensa como a do Largo do Laranjo.

Um método já utilizado em outros locais contaminados com mercúrio com sucesso relativo (Parks and Hamilton, 1987; Hosokawa, 1993; EPA and CIESIN, 1996) e que eventualmente constitui uma hipótese a considerar como aparentemente viável, será a remoção dos sedimentos do Esteiro de Estarreja e da parte da zona do Largo do Laranjo onde estão depositados os sedimentos mais contaminados, pois estas áreas constituem um maior perigo potencial no que se relaciona com a exportação de mercúrio para o resto da Ria.

Na Figura 4.1.4. indica-se uma área possível onde seria aconselhada a remoção dos sedimentos (área assinalada com quadrícula e traço mais forte). A remoção de apenas uma parte dos sedimentos do Largo do Laranjo, diminui em cerca de 82% a massa de material sólido contaminado que será necessário armazenar em condições adequadas (este valor foi obtido considerando que o volume de material sólido a remover do Esteiro de Estarreja é  $7 \times 10^4 \text{ m}^3$ , que a remoção dos sedimentos de toda a área do Laranjo corresponderia a  $166 \times 10^4 \text{ m}^3$  e que o volume do material da zona do Laranjo assinalada com quadrícula é  $25 \times 10^4 \text{ m}^3$ , admitindo sempre a remoção de apenas 1 m de altura da coluna de sedimento). Uma alternativa destas é também economicamente mais viável, porque implica custos menores.

A remoção dos sedimentos pode ser feita por dragagem dos locais mencionados. Contudo, as actividades de dragagem provocarão uma dispersão do metal associado às partículas ressuspensas, o que contribuirá para aumentar os conteúdos de mercúrio aos quais a fauna e flora das áreas afectadas ficam sujeitas durante algum tempo (Schultz *et al.*, 1995; Parks and Hamilton, 1987; EPA and CIESIN, 1996).

Na Figura 4.1.5. indica-se uma aproximação possível para remover os sedimentos mais contaminados. Em volta da área seleccionada no Largo do Laranjo podem erguer-se barreiras de pedra ou areia, de forma a impedir temporariamente o movimento da água nessa área

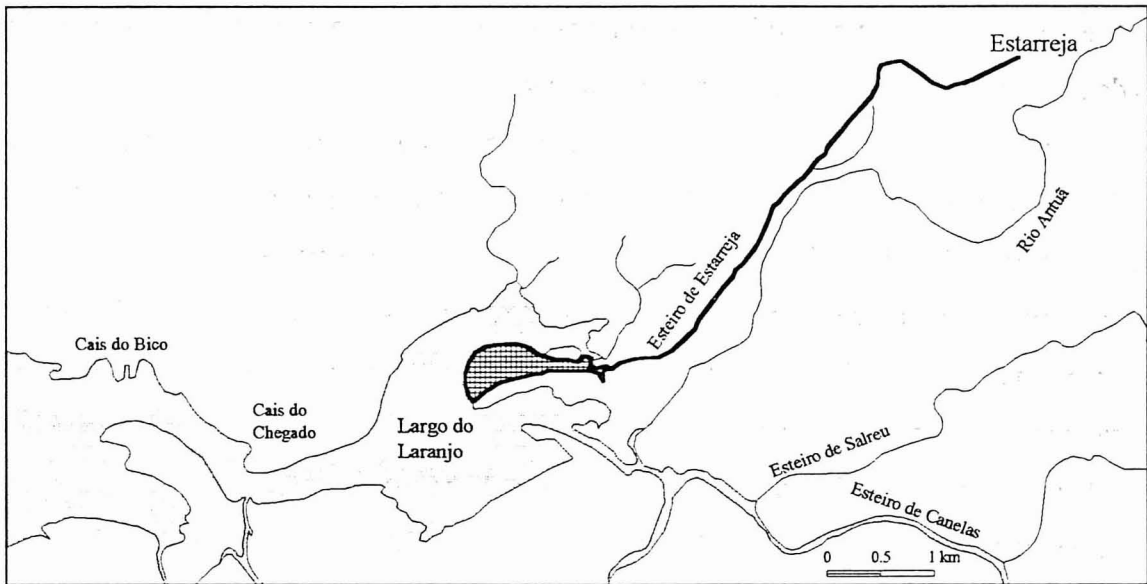


Figura 4.1.4. - Identificação da área de sedimentos que se propõe que sejam removidos da zona de maior contaminação com mercúrio da Ria de Aveiro.

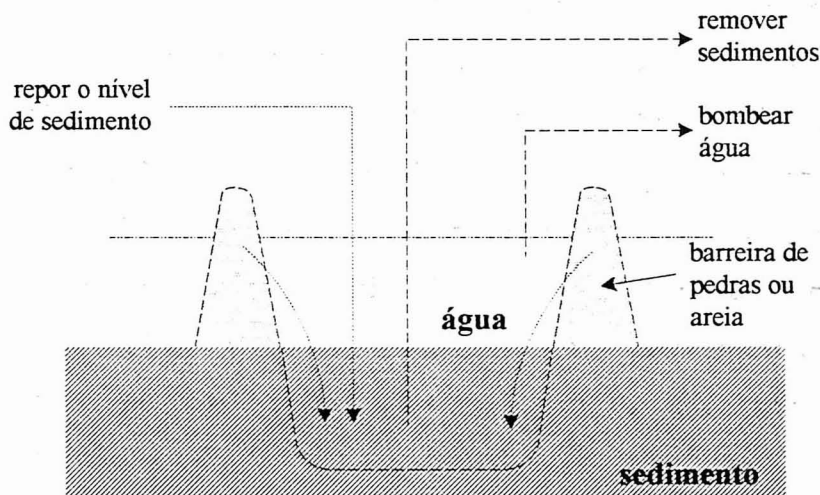


Figura 4.1.5. - Esquema representativo de uma possível forma de remoção dos sedimentos da zona mais contaminada com mercúrio do Largo do Laranjo.

(EPA and CIESIN, 1996); a água deve ser drenada e os sedimentos retirados por sucção; após terminarem essas operações, o material utilizado para construir a barreira, pode ser usado para repor o nível de material sólido na área de onde foram retirados os sedimentos contaminados; a restante área poderá ser completada com areia, argila ou qualquer outro material inerte que não coloque problemas para a fauna e a flora da região (Parks and Hamilton, 1987; Hosokawa, 1993; EPA and CIESIN, 1996).

A opção por uma hipótese deste género, tem a vantagem de retirar do Largo do Laranjo uma parte relevante do mercúrio acumulado nos sedimentos, diminuindo assim a quantidade de metal que pode ser transportada para áreas afastadas da Ria e, por outro lado, é menor a quantidade de sedimento contaminado que é preciso armazenar numa área adequada, onde a volatilização do elemento e a sua lixiviação não coloquem também problemas ambientais (Förstner and Wittmann, 1981). A localização e as características do local a escolher para colocar sedimentos tão contaminados como os que se propõe que sejam removidos da Ria tem de ser necessariamente feita de forma a evitar quaisquer processos de remoção do metal (Parks and Hamilton, 1987; EPA and CIESIN, 1996).

#### **4.2. MODELIZAÇÃO DA REACTIVIDADE DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA E NO LARGO DO LARANJO**

O mercúrio descarregado para a coluna de água e para os sedimentos da Ria de Aveiro interacciona com os componentes orgânicos e inorgânicos presentes neste sistema, originando formação de diversas espécies dissolvidas do metal ou a sua associação com a matéria particulada em suspensão ou depositada, dependendo estes processos principalmente da afinidade ou reactividade do metal com os constituintes presentes e da concentração destes. Os resultados obtidos com a realização deste trabalho indicam que, de uma maneira geral, algumas centenas de metros após a descarga do efluente industrial, a concentração de mercúrio na fracção dissolvida da coluna de água do Esteiro de Estarreja é pequena ou não mensurável (inferior a  $15 \text{ ng l}^{-1}$ ). Nas amostras recolhidas no Largo do Laranjo não foi quantificável a concentração de mercúrio dissolvido. Também no efluente industrial, o mercúrio se encontra quase sempre em maiores quantidades na fracção particulada que na fracção dissolvida, devido à elevada afinidade do metal pela fracção particulada.

No Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo as principais formas em que o mercúrio se deve encontrar nas fracções dissolvida e particulada, tendo em consideração as condições fisico-químicas do sistema e os resultados obtidos com a extracção selectiva do metal da fracção particulada, são as seguintes:

- **Fracção dissolvida** - o mercúrio dissolvido existente na coluna de água da área estudada é, em grande parte, descarregado pelo efluente industrial da unidade produtora de cloro e soda cáustica. No efluente desta indústria, caracterizado algumas vezes durante a realização deste trabalho, foram determinadas concentrações de cloretos da ordem de  $10^{-2}$  ou  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Os valores de pH medidos no efluente directo variaram entre 10.0 e 12.5 (Tabela 3.1.1., considerando apenas os valores medidos antes da entrada em funcionamento da estação de tratamento do efluente global da indústria, que ocorreu em Março de 1994). O diagrama de predominância (Benes and Havlik, 1979; Lindqvist *et al.*, 1984) apresentado na Figura 4.2.1., evidencia que para a gama de concentrações de cloretos e de pH medidos, o mercúrio deve ser descarregado predominantemente na forma de hidróxido do metal - zona assinalada a mais escuro; os dados apresentados na Figura 1.3.5. (Lindqvist *et*



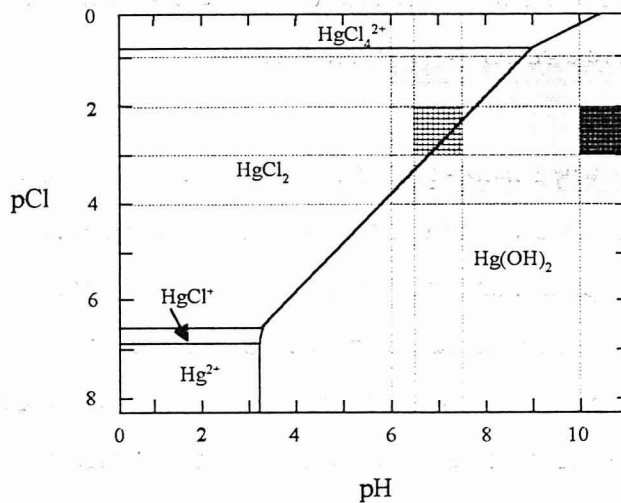


Figura 4.2.1. - Diagrama de predominância para os cloro e hidróxido complexos de mercúrio divalente em solução aquosa (Benes and Havlik, 1979; Lindqvist et al., 1984).

al., 1984; Schroeder, 1988), para uma concentração de cloretos da ordem de  $10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  e pH 8 indicam também que mais de 90% do mercúrio se encontra na forma de hidróxido.

Admitindo que durante o período de tempo em que foram descarregadas as maiores quantidades de metal, as características do efluente industrial eram semelhantes às mencionadas anteriormente, o  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  solúvel deve ter sido a forma predominante. Actualmente, a descarga do efluente é efectuada a valores de pH da ordem de 7 e, a análise dos valores de condutividade apresentados na Tabela 3.1.1. para o efluente antes e depois da instalação da estação de tratamento, permitem dizer que as concentrações de cloretos se devem ter mantido da mesma ordem de grandeza; nas condições referidas, o mercúrio deve estar a ser descarregado predominantemente na forma de cloreto e hidróxido do metal - zona assinalada com quadrícula clara. Na Figura 1.3.5. pode verificar-se que para um pH de 7, a espécie predominante (cerca de 50%) é o  $\text{HgOHCl}$ .

Na coluna de água dos locais amostrados no início do Esteiro de Estarreja, os valores de salinidade medidos foram, geralmente, baixos (0 a 5) em condições de preia-mar ou durante a estação mais pluviosa; em baixa-mar ou nos meses mais secos, foram por vezes medidos valores de salinidade da ordem de uma ou mesmo duas dezenas de unidades. O valor de pH desses mesmos locais de amostragem depende de forma relevante da influência da descarga do efluente industrial, tendo sido medidos valores entre 6.3 e 11.4. Nestas condições o mercúrio descarregado para a coluna de água deve permanecer nesta nas

formas predominantes em que é descarregado, ou seja, como hidróxido ou cloro complexo do metal - zona envolvente a cinzento na Figura 4.2.1.

- ***Fracção particulada em suspensão*** - para o Esteiro de Estarreja são descarregados alguns efluentes domésticos e os de diversos tipos de indústria. Os efluentes domésticos e os dos matadouros contribuem para que na coluna de água do Canal existam quantidades relevantes de matéria orgânica de características diversificadas; os efluentes industriais contribuem para a existência de metais. As concentrações de ferro e manganês determinadas em algumas amostras de água recolhidas no Esteiro de Estarreja e Largo do Laranjo, evidenciam que estes elementos existem na fracção particulada em suspensão em quantidades mensuráveis (4.9 a 25 mg g<sup>-1</sup>) na forma de óxidos, principal forma em que se admitiu que a extracção selectiva com ácido acético e hidrocloreto de hidroxilamina extrai o ferro e o manganês para a solução (Tessier *et al.*, 1979; Salomons and Förstner, 1980; Millward *et al.*, 1990; Turner and Millward, 1994; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994).

O valor médio global da percentagem de saturação em oxigénio dissolvido medido na coluna de água do Esteiro em todos os locais de amostragem, nas diversas campanhas foi de 76% (coeficiente de variação de 20%) e no Largo do Laranjo foram medidos valores que variaram entre 70 e 100%, o que mostra que na coluna de água existem condições oxidantes e apoia a hipótese de o ferro e o manganês se encontrarem em suspensão na forma de óxidos. Os óxidos destes elementos tem uma elevada capacidade adsortiva, principalmente devido à sua elevada área superficial (Stumm and Morgan, 1981). Uma vez que existem condições oxidantes o enxofre deve estar presente na coluna de água principalmente na forma em que é descarregado, ou seja na forma de sulfato.

Se a extracção selectiva efectuada com HCl extrair da fracção particulada em suspensão, simultaneamente, os metais associados com os óxidos hidratados e formas de enxofre reduzido, as condições descritas para a coluna de água do Esteiro de Estarreja e Largo do Laranjo, permitem que se admita que uma parte relevante do mercúrio esteja associado com os óxidos de ferro e manganês. Os elevados valores de matéria orgânica determinados na fracção particulada em suspensão (entre 21 e 42%), permitem que também se admita a hipótese de o metal se encontrar associado com a matéria orgânica.

- **Sedimentos** - nos sedimentos superficiais (2 a 5 cm) do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo verificou-se que a cor dos sedimentos mais superficiais era castanha clara, mas que logo após os primeiros milímetros (2 a 5 mm) a cor passava a ser preta. A cor escura dos sedimentos indica a existência de condições anóxicas e é devida à formação de sulfureto de ferro (Allen *et al.*, 1993). Para a zona estudada tem sido descarregadas quantidades relevantes de sulfatos provenientes de uma indústria que tem produzido fertilizantes e ácido sulfúrico.

As quantidades relevantes de matéria orgânica determinadas nos sedimentos superficiais da área estudada (entre 6 e 16%) contribuem para que a sua oxidação origine condições anaeróbias e, conseqüentemente, o enxofre presente nos sedimentos é reduzido a sulfureto; o sulfureto forma com muitos metais compostos sólidos muito insolúveis, tais como o sulfureto de ferro e de mercúrio (Allen *et al.*, 1993). Na presença de condições anóxicas, os óxidos de ferro e de manganês são reduzidos, perdem a sua capacidade adsortiva e libertam os metais que lhe estavam associados e que se podem associar com os sulfuretos (Stumm and Morgan, 1981).

Desta forma, a extracção com HCl dos sedimentos superficiais extrai para a solução preferencialmente os metais associados com os sulfuretos (Allen *et al.*, 1993) e as elevadas percentagens de mercúrio obtidas por extracção dos sedimentos com HCl evidenciam que esta deve ser a forma predominante do metal nesta fracção. A elevada correlação encontrada nos sedimentos superficiais ( $r = 0.8$ ) entre as concentrações de mercúrio total e o conteúdo em matéria orgânica, indica que esta pode ser a fracção à qual o metal que não está na forma de sulfureto se associe.

Na Figura 4.2.2. são apresentadas esquematicamente as formas predominantes em que se admite que o mercúrio se encontre nas fracções dissolvida, particulada em suspensão e depositada, no Esteiro de Estarreja e no Largo do Laranjo.

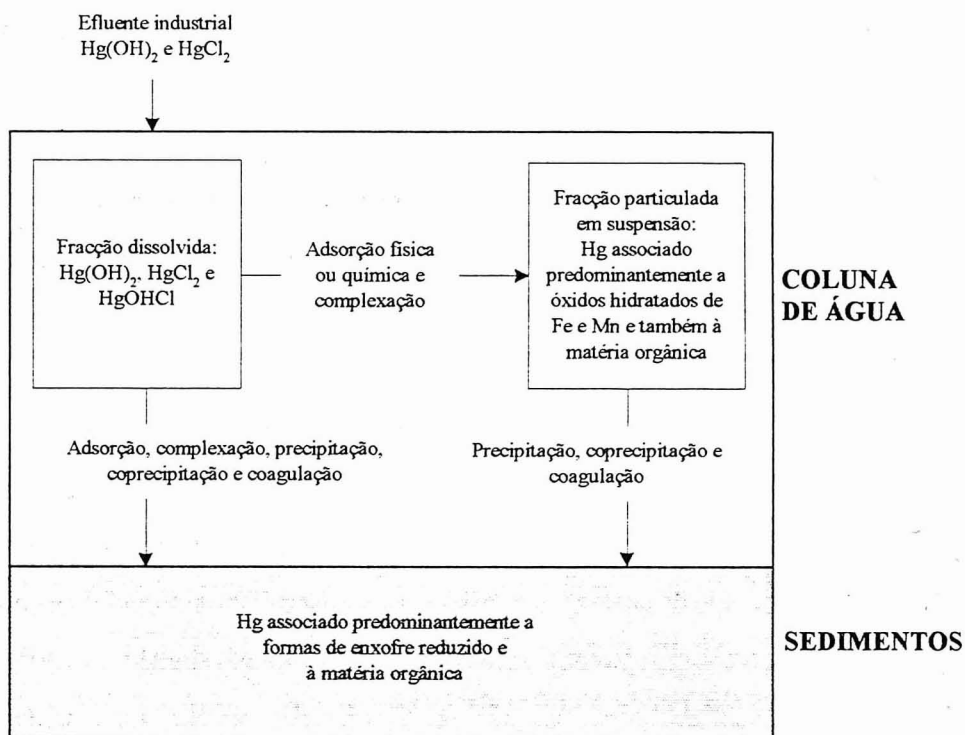


Figura 4.2.2. - Principais formas de mercúrio na coluna de água e nos sedimentos do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo.

### **4.3. MODELIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO ESTEIRO DE ESTARREJA USANDO UM SIMULADOR MATEMÁTICO**

A utilização de modelos matemáticos para predizer os riscos e os impactos possíveis da poluição dos sistemas estuarinos por diversos contaminantes tem crescido nos últimos anos (Varney, 1992). Estes modelos permitem a simulação do comportamento e da dispersão dos contaminantes em diversos tipos de condições (Varney, 1992).

O programa ECoS - Estuarine Contaminant Simulator - é um dos programas disponíveis comercialmente para computadores IBM-compatíveis (Harris *et al.*, 1993; Turner and Millward, 1994), que permite simular o comportamento e a dispersão de contaminantes em diversos tipos de estuários; desta forma o modelo pode contribuir para um mais adequado controlo de possíveis riscos ambientais, principalmente porque permite verificar as alterações que podem ocorrer por variação de um parâmetro, sem ser necessário efectuar amostragens de campo e análises (Varney, 1992). O programa foi desenvolvido no “Plymouth Marine Laboratory” e incorpora caudais e movimentos de dispersão da água, das partículas em suspensão e a ressuspensão de partículas sedimentadas; a utilização do programa é simples e não necessita de uma grande quantidade de dados para poder ser aplicado (Varney, 1992). O esquema conceptual do programa ECoS é apresentado na Figura 4.3.1.

O ECoS é um modelo matemático uni-direccional (Varney, 1992). O estuário a aplicar o programa é dividido numa série de secções transversais correspondentes a caixas (Harris *et al.*, 1993). O ECoS simula o que acontece num estuário modelo, com uma secção transversal rectangular que aumenta progressivamente na direcção do mar e em que o fundo é constituído por uma camada de sedimentos móveis (Harris *et al.*, 1993); o modelo considera que na coluna de água existem partículas que trocam com o material sólido depositado e que os contaminantes no estuário podem ser transportados na fracção dissolvida ou associados com as partículas em suspensão ou depositadas (Varney, 1992).

O programa é constituído por um modelo físico de mistura segmentada, que permite estimar o transporte e a dispersão de contaminantes, tendo em consideração variáveis como caudal de água fluvial, marés, solubilidade em água, degradação, alterações do equilíbrio, trocas entre a atmosfera e o mar, interacções com as partículas em suspensão e depositadas (Varney, 1992). Os contaminantes podem trocar entre a fracção dissolvida, particulada em

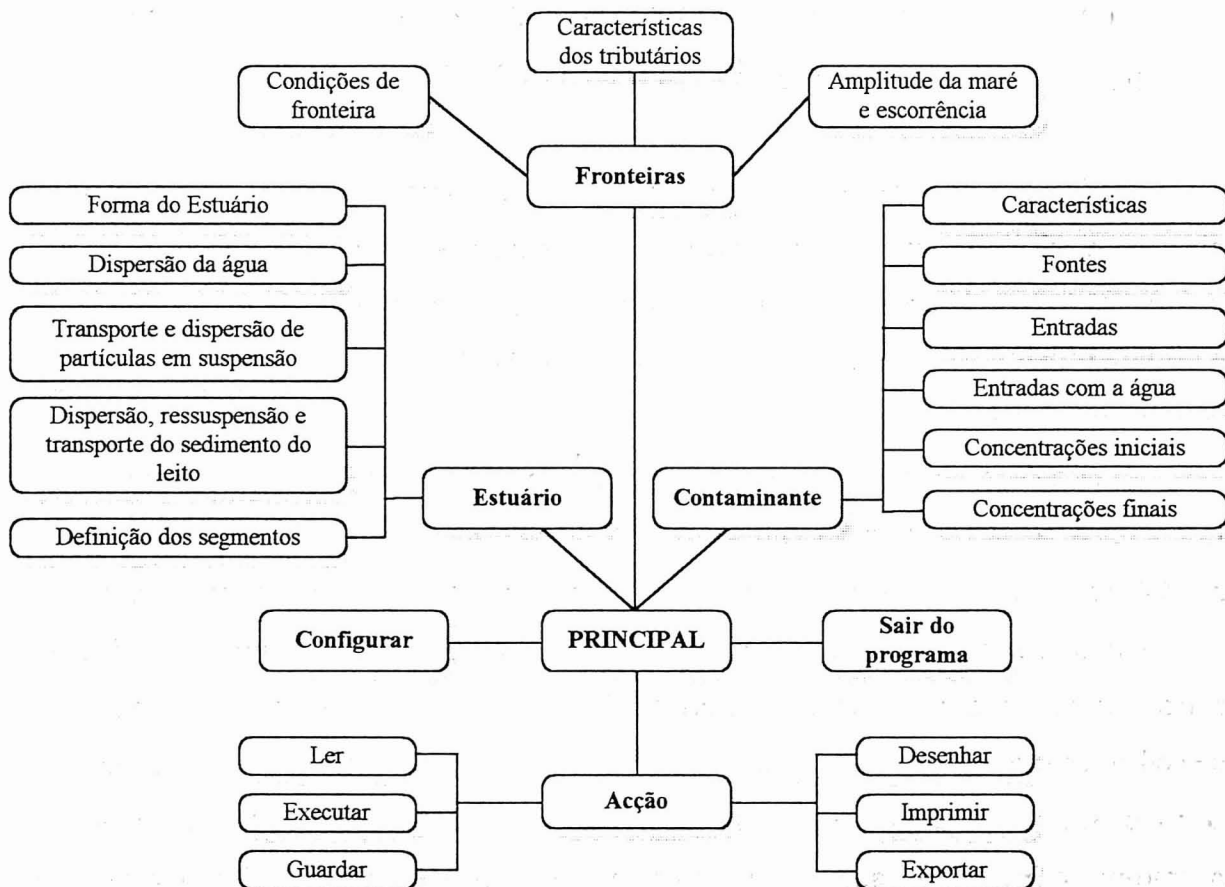


Figura 4.3.1. - Esquema conceptual dos diversos elementos que constituem o modelo ECoS (Harris et al., 1993; Abreu, 1996).

suspensão ou depositada e a atmosfera. Podem definir-se as localizações, as características, a reactividade e a perda dos contaminantes no estuário (Harris et al., 1993).

O programa estabelece as distribuições do contaminante em estudo entre a fracção dissolvida e particulada, assim como o tempo de residência no estuário (Varney, 1992; Harris et al., 1993; Turner and Millward, 1994). Podem ser simuladas com rapidez diversas condições, alterando alternadamente ou simultaneamente as variáveis introduzidas, o que permite avaliar interactivamente a importância relativa de cada processo químico (Varney, 1992; Harris et al., 1993). O modelo permite a introdução de água doce e dos contaminantes em qualquer segmento do estuário e que esta tenha variações diárias e sazonais (Harris et al., 1993).

O modelo requer o conhecimento de dados que descrevam as condições fisico-químicas no estuário e conhecimentos sobre o comportamento químico do contaminante (Harris et al., 1993).

Uma das limitações do programa é a dificuldade em realizar estimativa de fluxos; para que tal seja possível é necessário calibrar previamente o programa, usando dados de diversas amostragens realizadas na zona onde se pretende aplicar o modelo (Varney, 1992). Os erros cometidos na estimativa dos fluxos relacionam-se com o facto de o modelo não prever a existência de estratificação da coluna de água, assumindo que existe homogeneidade vertical e lateral; o modelo também não tem em consideração o efeito do vento na circulação da água (Varney, 1992).

O modelo foi previamente aplicado ao estudo da distribuição do mercúrio entre as fracções dissolvida, particulada em suspensão e depositada e à dispersão do metal no Esteiro de Estarreja (Abreu, 1996). Neste trabalho (Abreu, 1996) são descritas, de forma pormenorizada, as diversas variáveis necessárias para caracterizar o Esteiro de Estarreja, nomeadamente: forma do Canal, dispersão da água, movimento das partículas que permanentemente ressuspendem e se depositam, deslocação, dispersão e transferência das partículas do fundo, transferência e fluxo vertical de material particulado e definição dos segmentos em que foi dividido o Canal. No trabalho mencionado (Abreu, 1996), estão ainda definidas as condições de fronteira no início e no fim do Esteiro de Estarreja (para parâmetros tais como salinidade, concentração de matéria particulada em suspensão, quantidade de partículas ressuspendidas e carga de sedimento móvel), as entradas de tributários e a amplitude das marés.

Relativamente às características do contaminante (mercúrio), o trabalho anteriormente realizado (Abreu, 1996) estabeleceu parâmetros tais como: relação entre a concentração na fracção dissolvida e particulada, trocas entre a atmosfera e a coluna de água, fontes do contaminante, concentrações iniciais do contaminante e também a montante e a jusante do sistema em estudo.

Uma vez estabelecidos os parâmetros necessários para que o modelo simulasse com alguma precisão as condições verificadas no Esteiro de Estarreja, no que se relaciona com a distribuição do mercúrio entre as diferentes fracções que constituem o sistema e a sua dispersão no Canal, o modelo ECoS foi usado para simular algumas das características físico-químicas determinadas no Esteiro de Estarreja no âmbito deste trabalho, sendo desta forma possível comparar os resultados da simulação do modelo com os resultados obtidos no campo para o mesmo parâmetro.

Neste trabalho o modelo foi aplicado à simulação da variação da profundidade da coluna de água, da salinidade, da concentração de matéria particulada em suspensão e da concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão, para o local de amostragem situado a 1150 m do início do Esteiro, para o dia 21 de Maio de 1993, entre as 10 e as 19 horas do dia seguinte. Os resultados obtidos para os parâmetros mencionados foram previamente apresentados e discutidos em secções anteriores. Na Figura 4.3.2. são comparados os resultados obtidos por utilização do modelo e os medidos no campo.

A análise da Figura 4.3.2. evidencia as seguintes situações:

- A profundidade (ou altura de água) medida tem máximos e mínimos cerca de 0.5 m inferiores aos valores estimados pelo modelo; esta diferença é apenas devida ao facto do poste de marcação usado para medir a variação da altura da água não estar colocado na parte mais profunda da secção transversal do Esteiro.
- A concentração de matéria particulada em suspensão tem variações próximas na simulação e nos valores determinados, com desfasamentos pontuais devidos às entradas de água e de matéria particulada, que ocorrem a curta distância do local onde se efectuou a simulação no Esteiro e que não foram consideradas na modelização; no modelo a variação da matéria em suspensão é devida principalmente à diferente velocidade da água induzida pelas marés, à entrada de água no início do Esteiro e na confluência com o Esteiro Velho e ao efluente industrial.
- A salinidade tem, de uma maneira geral, valores mais elevados nas medições que na simulação, devido principalmente à entrada de água existente a cerca de 1150 m do início do Esteiro e cuja caracterização evidenciou uma condutividade muito elevada; a proximidade desta descarga (10 m a montante) do local onde foi simulada a variação de salinidade influencia directamente os valores medidos.
- As concentrações de mercúrio na fracção particulada em suspensão tem, por vezes, valores mais elevados e variações temporais diferentes das simuladas, em virtude da variabilidade temporal da descarga do efluente industrial; o modelo estima valores para este parâmetro que dependem principalmente da ressuspensão de partículas sedimentadas, induzida pela maré e de uma descarga contínua de mercúrio, cujo valor médio se considerou ser  $0.6 \times 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$ ; na modelização, foram considerados os seguintes valores médios de concentração de mercúrio nos sedimentos: a 300 m de  $188 \text{ mg kg}^{-1}$ , a 1150 m de  $295 \text{ mg kg}^{-1}$ , a 1900 m de  $321 \text{ mg kg}^{-1}$ , a 2330 m de  $81 \text{ mg kg}^{-1}$  e a 4130 m de  $56 \text{ mg kg}^{-1}$ ,



o que pode não corresponder com exactidão aos valores reais existentes no momento da amostragem, mas com base nos quais o modelo estimou os valores apresentados; também as descargas de matéria particulada existentes no Canal próximas do local de amostragem considerado, contribuem para alterar de forma aleatória os valores de concentração do metal na fracção particulada em suspensão.

O modelo foi ainda aplicado à simulação da variação da velocidade da água, salinidade, concentração de matéria particulada suspensa e concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão, para o local de amostragem situado no fim do Esteiro de Estarreja (4130 m), para o dia 8 de Abril de 1994, entre as 12 horas e a 1 hora do dia seguinte. Na secção 3.3.3. deste trabalho estes resultados foram previamente apresentados e discutidos. Na Figura 4.3.3. são apresentados os resultados obtidos com o programa e os medidos no campo ou determinados no laboratório.

A análise da Figura 4.3.3. evidencia as seguintes conclusões:

- A velocidade da água estimada pelo modelo tem valores inferiores aos medidos, mas da mesma ordem de grandeza; esta diferença é devida ao facto de na modelização se terem considerado valores médios para as áreas das diversas secções transversais em que se segmentou o Canal, devendo esta aproximação ter influenciado os valores estimados pelo modelo; na modelização foram consideradas apenas três entradas de água ao longo do Canal e com um caudal médio que pode ter sido superior no dia da amostragem.
- As diferenças entre os valores determinados e estimados para a concentração de matéria particulada em suspensão podem ser explicadas com base nos mesmos argumentos apresentados anteriormente para o outro local de amostragem.
- Os valores de salinidade estimados e medidos são da mesma ordem de grandeza e tem uma variação semelhante, indicando que para um local de amostragem que está mais próximo do mar (valores mais elevados de salinidade) o modelo simula com precisão adequada a variação deste parâmetro; este local também não está sujeito à influência de descargas próximas com características físico-químicas extremas.
- Os valores estimados para a concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão são afectados pelas mesmas situações descritas para o outro local de amostragem, apesar de nesta simulação se ter considerado que nos sete dias anteriores à data de 8 de Abril de 1994

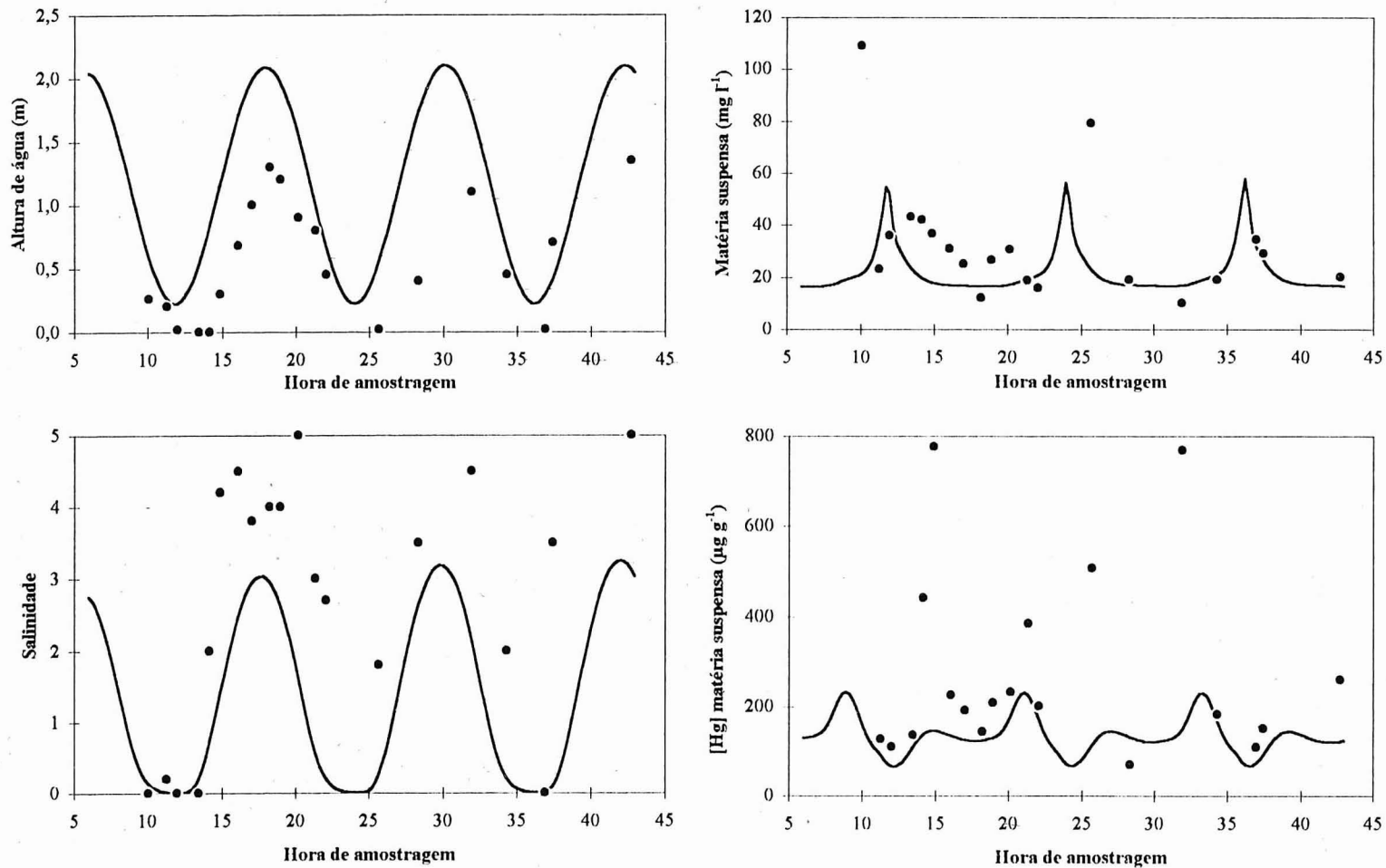


Figura 4.3.2. - Variação da altura de água (m), salinidade, concentração de matéria particulada suspensa ( $\text{mg l}^{-1}$ ) e concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) a 1150 m do início do Esteiro de Estarreja, em 21 de Maio de 1993. As linhas representam os resultados obtidos com o modelo ECoS e os pontos os resultados obtidos por medições no campo.

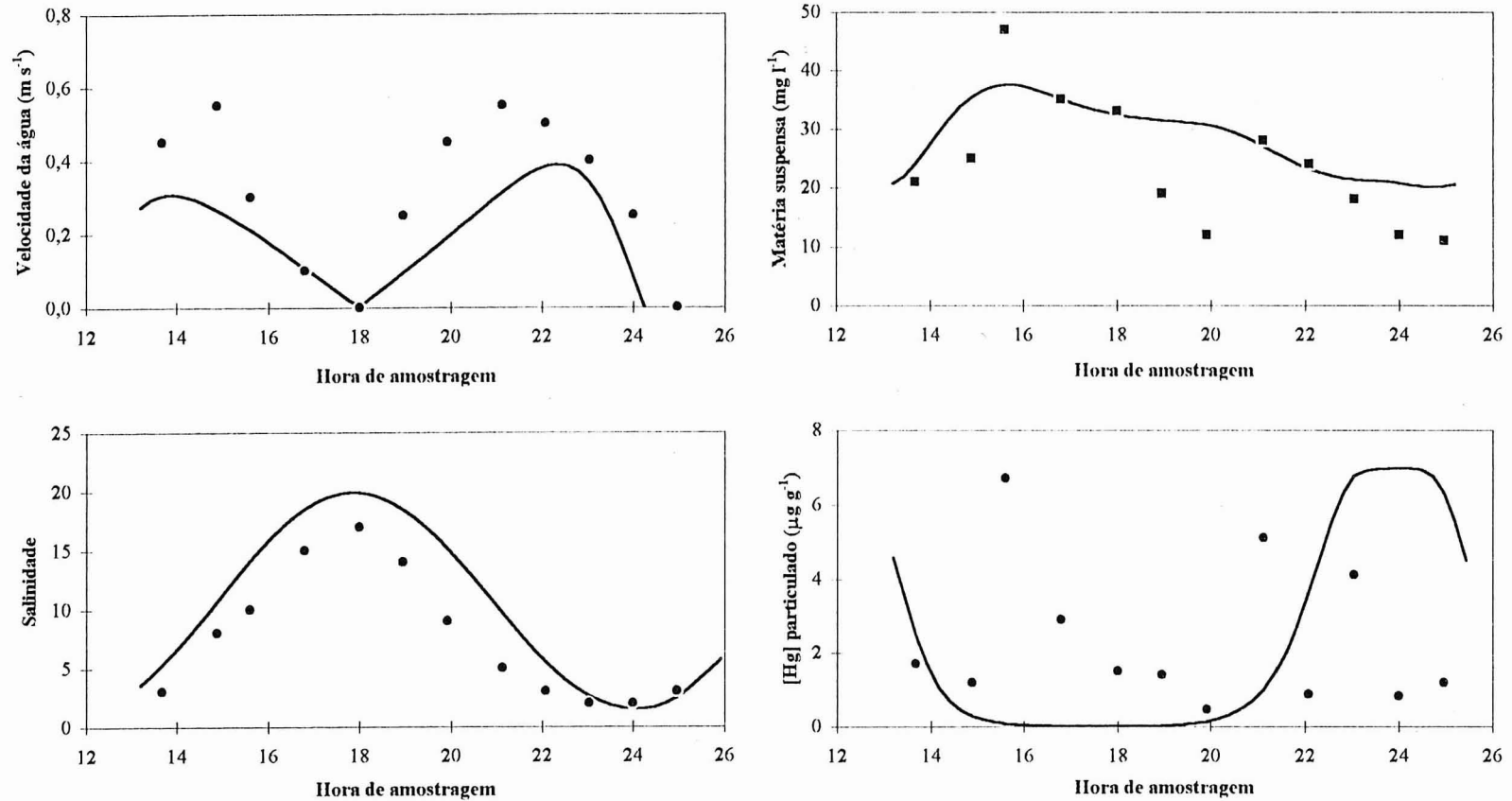


Figura 4.3.3. - Variação da velocidade da água ( $m s^{-1}$ ), salinidade, concentração de matéria particulada suspensa ( $mg l^{-1}$ ) e concentração de mercúrio na fracção particulada em suspensão ( $\mu g g^{-1}$ ), a 4130 m do início do Esteiro de Estarreja, em 8 de Abril de 1994. As linhas representam os resultados obtidos com o modelo ECoS e os pontos os resultados obtidos por medições no campo.

não ocorreu descarga do metal para o Esteiro (devido a estar em funcionamento na indústria a estação de tratamento do efluente).

A análise global da modelização matemática da variação temporal de algumas características físico-químicas no Esteiro de Estarreja, permite dizer que o modelo ECoS simula com exactidão a variabilidade da altura da coluna de água com a maré e da salinidade, se forem introduzidas no modelo as principais entradas que ocorrem no sistema próximas do local considerado. Contudo, o modelo foi desenvolvido com base em pressupostos de que existe equilíbrio químico, que a distribuição do contaminante entre a fracção dissolvida e particulada depende essencialmente da salinidade e que a ressuspensão induzida pela maré influencia directamente a concentração do metal na fracção em suspensão em função da concentração deste nos sedimentos superficiais; simultaneamente, a necessidade de considerar que as descargas que ocorrem, incluindo as de metal, se mantêm constantes durante períodos de tempo da ordem de horas para que seja possível atingir situações de equilíbrio no sistema, contribuem para que a simulação de parâmetros como concentração de matéria em suspensão e de mercúrio associado a esta fracção não seja adequada quando aplicada ao Esteiro de Estarreja, sistema sujeito a grande variabilidade espacial e temporal nas diversas descargas que ocorrem permanentemente para o Canal.

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES**

## 5. CONCLUSÕES

O trabalho realizado permitiu obter um conjunto de resultados de concentrações de mercúrio dissolvido, particulado em suspensão e associado aos sedimentos numa zona de grande contaminação da Ria de Aveiro, o que possibilitou compreender, através de conhecimentos como distribuição, dispersão, transporte e reactividade, o comportamento do metal na Ria.

O efluente industrial proveniente de uma indústria de cloro e soda cáustica, foi confirmado como sendo a principal fonte de mercúrio para a Ria de Aveiro, contribuindo para contaminar a coluna de água e os sedimentos das zonas próximas. Durante o período de realização do trabalho (1993, 1994 e 1995), foram determinados níveis de mercúrio na descarga directa do efluente no Esteiro de Estarreja (a 300 m do Cais), que variaram entre  $< 30$  e  $167 \mu\text{g l}^{-1}$  na fracção dissolvida e entre  $32$  e  $3144 \mu\text{g g}^{-1}$  na fracção particulada. O coeficiente de distribuição do mercúrio entre a fracção dissolvida e particulada em suspensão tem valores médios da ordem de  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$ , o que indica que cerca de 90% do metal descarregado se encontra associado com as partículas.

As características do efluente têm-se alterado ao longo dos anos, em função da produção da indústria (ano de maior produção foi 1985 em que eram descarregados 1100 kg de mercúrio por ano) e do processo de fabrico (desde 1993 cerca de 30% da produção é feita com células de membrana). Em finais de Março de 1994 a indústria colocou em funcionamento um sistema de tratamento dos efluentes líquidos, que inclui uma unidade de desmercurização, passando as descargas do metal a partir dessa data a ser efectuadas de acordo com a legislação Portuguesa para este tipo de efluentes - máximo de  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , o que corresponde a uma descarga média anual de mercúrio da ordem dos 10 kg.

O trabalho realizado para avaliar a reactividade e a distribuição do mercúrio na coluna de água do Esteiro de Estarreja permitiu obter as seguintes conclusões:

- A variabilidade dos parâmetros físico-químicos determinados na coluna de água do Esteiro de Estarreja em campanhas de amostragem realizadas em 1993 e 1994 (temperatura da água, percentagem de saturação em oxigénio, pH, condutividade e concentração de matéria particulada em suspensão), indica que a distribuição longitudinal no Esteiro destes parâmetros, só apresenta uma variação sazonal relevante para a condutividade e em menor

escala para o pH. De uma maneira geral, todos os parâmetros apresentam valores mais elevados em baixa-mar. A concentração de matéria particulada em suspensão depende de forma relevante da velocidade da água que circula no Canal, tendo-se verificado acréscimos da ordem dos 80% na matéria em suspensão, induzidos principalmente pela acção das marés.

- A concentração de mercúrio na fracção dissolvida e particulada em suspensão no Esteiro de Estarreja tem variações aleatórias, que não são sazonais, mas que dependem principalmente do regime de descarga do efluente industrial rico em mercúrio. São os locais situados no início do Esteiro que apresentam as maiores concentrações de mercúrio na coluna de água e nos sedimentos. Os valores são, em média, maiores em baixa-mar devido ao menor efeito de diluição. Durante o período de amostragens (1993 e 1994), na fracção dissolvida as concentrações de mercúrio variaram entre  $< 15$  e  $8000 \text{ ng l}^{-1}$  e na fracção particulada em suspensão entre  $2$  e  $800 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . O grau de contaminação com mercúrio da matéria particulada em suspensão recolhida no Esteiro diminuiu durante o período de amostragem, o que pode ser atribuído ao maior caudal de água doce descarregado no início do Esteiro, que arrasta consigo partículas não contaminadas e à diminuição da concentração de mercúrio na descarga do efluente industrial.
- A salinidade não influencia de forma significativa a concentração de mercúrio total na coluna de água do Esteiro (fracção dissolvida e particulada); este parâmetro também não influencia a concentração de matéria em suspensão, o que justifica a ausência de um máximo de turbidez no Esteiro. Não foi verificada uma correlação significativa entre a concentração do metal na fracção particulada suspensa e a correspondente concentração de matéria em suspensão, o que indica que no Esteiro ocorrem descargas pontuais de partículas e que o regime de descarga do metal não é constante.
- Os coeficientes de distribuição do mercúrio entre a fracção dissolvida e particulada no Esteiro de Estarreja, indicam que o metal na coluna de água se encontra associado predominantemente com a fracção particulada (entre 80 a 90%) nas épocas do ano de maior estabilidade atmosférica (Primavera e Outono valor de  $K_d \approx 10^6 \text{ l kg}^{-1}$  e no Verão valor de  $K_d \approx 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ ), sendo o metal transportado nessa fracção no Canal; no Inverno, o metal pode estar na fracção dissolvida ( $> 90\%$ ) ou particulada ( $> 90\%$ ) em períodos de tempo curtos, podendo o transporte em ambas as fracções ser relevante. O coeficiente de distribuição e as concentrações na matéria em suspensão diminuem ao longo do Esteiro,

indicando uma associação do metal com a fracção particulada em suspensão e depositada. A distribuição do metal entre as fracções dissolvida e particulada não é influenciada pela maré.

A informação obtida com as análises efectuadas aos sedimentos recolhidos na Ria de Aveiro no âmbito deste trabalho, para avaliar a distribuição e dispersão do mercúrio, pode ser sumariada a título de conclusão como se segue:

- Os níveis de concentração de mercúrio nos sedimentos da área da Ria onde se realizou o estudo, são elevados se comparados com os valores determinados em outros locais onde também existe contaminação de origem antropogénica. O valor estimado para a quantidade de mercúrio acumulado actualmente na coluna de sedimentos de toda a área da Ria é da ordem das 33 toneladas (deposição média anual de 730 kg nos últimos 45 anos).
- No Esteiro de Estarreja observam-se os valores mais elevados de concentração de mercúrio nos sedimentos da Ria; o incremento de concentração nos sedimentos superficiais do Canal, relativamente aos verificados em zonas da Ria afastadas da descarga do efluente industrial ( $0.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ) varia actualmente entre 70 e 500 vezes. Junto à descarga do efluente industrial foram determinados níveis do metal nos sedimentos superficiais que variaram entre as duas e as três centenas de micrograma por grama de sedimento seco; no fim do Canal (cerca de 4000 m depois da descarga do efluente) os níveis de concentração foram sempre inferiores a  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ . Entre o local mais contaminado do Esteiro (1900 m do Cais) e o fim do Canal a diminuição dos teores de mercúrio é da ordem dos 80%; o maior decréscimo de concentração do metal nos sedimentos ocorre após a confluência do Canal com as águas do Esteiro Velho (a 2000 m do Cais). A diminuição dos teores do metal ao longo do Esteiro indica que ocorre sedimentação do metal nas zonas próximas da sua descarga. Foi verificado um decréscimo dos valores de concentração do mercúrio nos sedimentos superficiais durante o período de amostragens (1993, 1994 e 1995). Foi estimado que na coluna de sedimentos do Esteiro existe uma quantidade de mercúrio acumulado de cerca de 7 toneladas (numa área de  $0.7 \text{ km}^2$ ), o que corresponde a 21% do valor em toda a Ria.
- No Largo do Laranjo o incremento de concentração de mercúrio nos sedimentos superficiais relativamente a áreas afastadas da fonte de contaminação diminui para valores entre 6 e 40 vezes. O decréscimo de concentração de mercúrio entre o local mais contaminado do Esteiro e o Cais do Bico (situado a cerca de 6300 m do local anterior) é de 99.9%, o que evidencia a importância da proximidade à descarga do metal nos níveis de contaminação dos sedimentos. No caso particular da área estudada, a existência da bacia do



Largo do Laranjo a cerca de 4200 m da descarga do metal na Ria, contribuiu de forma relevante para a acumulação do metal nessa área, diminuindo a sua dispersão para o restante sistema estuarino (em Abril de 1994, no início do Laranjo a concentração de mercúrio nos sedimentos era  $63 \mu\text{g g}^{-1}$  e no Cais do Chegado era apenas de  $2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ). No Largo do Laranjo foi estimada uma quantidade de mercúrio na coluna de sedimentos da ordem das 20 toneladas numa área de  $1.7 \text{ km}^2$ , o que corresponde a 61% do valor para toda a área da Ria.

- A concentração máxima de mercúrio nos sedimentos recolhidos em profundidade, foi determinada a cerca de 40 cm, o que indica que os sedimentos mais contaminados foram parcialmente cobertos por camadas menos contaminadas. Esta observação indica que têm decrescido as descargas do metal para a Ria. O mercúrio presente nas camadas de sedimento alguns centímetros abaixo da superfície, não está directamente disponível para a biota.
- O tempo de recuperação natural (cobertura das camadas mais contaminadas com outras de menor contaminação) da área mais contaminada com mercúrio da Ria, relativamente à concentração de mercúrio nos sedimentos superficiais, foi estimado com base na taxa de acumulação de sedimentos (em média, cerca de 4 cm por ano em locais não perturbados por alterações antropogénicas) e usando os dados de concentração dos sedimentos de profundidade; o valor obtido foi cerca de 20 anos, para que os sedimentos da área mencionada tivessem concentrações de mercúrio da ordem de grandeza dos verificados em zonas da Ria afastadas da fonte de contaminação ( $0.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ).
- A elevada quantidade de matéria orgânica (8 a 14%), nos sedimentos superficiais da área estudada, é um factor que influencia a deposição e o transporte do mercúrio que é descarregado para a coluna de água. Nos sedimentos do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo a correlação entre a concentração de mercúrio total e o correspondente valor de matéria orgânica total é significativa (da ordem de 0.8), indicando uma associação do metal com a matéria orgânica.
- A caracterização granulométrica dos sedimentos da área mais contaminada com mercúrio da Ria, evidencia que nos locais onde a velocidade da água é maior ou ocorrem descargas importantes de água, os sedimentos são constituídos predominantemente por areias (90 a 95%); nos restantes locais predomina a fracção siltosa (em média, cerca de 60%).
- A concentração de mercúrio total nos sedimentos não tem uma correlação significativa com a quantidade de partículas finas (tamanho inferior a  $63 \mu\text{m}$  e a  $2 \mu\text{m}$ ) que estes contém. O

factor de enriquecimento em mercúrio da fracção de partículas com tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$  relativamente à fracção total (tamanho inferior a 1 mm) é, em média, de 30%; o facto de não se verificar um grande aumento de concentração do metal na fracção fina dos sedimentos, pode ser atribuído a uma associação preferencial do metal com o enxofre, na forma de sulfureto de mercúrio.

- A elevada percentagem de partículas finas (tamanho inferior a 63  $\mu\text{m}$ ) que os sedimentos superficiais da área mais contaminada com mercúrio contém (no Esteiro de Estarreja e Largo do Laranjo valores médios da ordem dos 40%), indica que a granulometria das partículas em suspensão é pequena, o que contribui para o transporte a longas distâncias dessas partículas na coluna de água, assim como dos metais a estas associados.
- A comparação da evolução dos teores de mercúrio nos sedimentos superficiais da área mais contaminada com o metal com os teores de zinco, cobre e níquel nos mesmos sedimentos, permite dizer que a contaminação dos sedimentos depende principalmente das quantidades de metal descarregadas para o sistema, sendo menos relevantes as alterações verificadas nos caudais de água ou na quantidade de partículas introduzidas no sistema (durante o período de amostragem os níveis dos outros metais mantiveram-se semelhantes e os de mercúrio diminuíram).
- A extracção selectiva do mercúrio da fracção particulada mostra que se pode admitir que o metal na fracção particulada em suspensão se encontra predominantemente associado com os óxidos de ferro e manganês. Nos sedimentos anóxicos, a forma predominante do mercúrio é o sulfureto do metal ou a associação com os sulfuretos de outros metais.
- Tendo em consideração a quantidade de mercúrio depositada na área estudada, o Esteiro de Estarreja e a parte da área do Largo do Laranjo que lhe fica próxima, são as zonas que podem constituir um maior problema de contaminação da Ria e que por isso necessitariam de algum tipo de intervenção.

O trabalho realizado para estimar o transporte de mercúrio das áreas mais contaminadas com o metal para o resto da Ria, permitiu obter as seguintes conclusões:

- Em situações de marés vivas, a amplitude máxima da altura de água na zona do Largo do Laranjo varia entre 1.2 e 1.4 m, enquanto o respectivo valor na entrada da Barra é 2.1 m. O atraso da maré na zona mencionada é de aproximadamente duas horas para a preia-mar e de três horas e meia para a baixa-mar. A velocidade máxima da água é da ordem dos

- 0.5 a  $0.7 \text{ m s}^{-1}$  e verifica-se cerca de três horas depois de uma baixa-mar ou de uma preia-mar. A influência da água do mar na zona contribui para que entre as duas condições extremas de maré exista uma diferença de salinidade de 15.
- A coluna de água no fim do Esteiro de Estarreja e no Cais do Chegado pode considerar-se como verticalmente homogénea, relativamente à variação da salinidade e da matéria em suspensão.
  - Na zona do Largo do Laranjo foi verificada uma boa concordância entre a variação de velocidade da água e a de matéria em suspensão, podendo estimar-se um aumento da concentração de matéria em suspensão da ordem de 70% induzido pela variação cíclica da intensidade das correntes de maré.
  - No Largo do Laranjo não foi quantificável em nenhuma amostra a concentração de mercúrio dissolvido (valores inferiores a  $15 \text{ ng l}^{-1}$ ). As concentrações de mercúrio na fracção particulada em suspensão são menores na zona do Largo do Laranjo ( $0.3$  e  $6.7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) do que no Esteiro de Estarreja. O mercúrio na coluna de água da zona referida encontra-se predominantemente associado com a fracção particulada em suspensão (> 80%).
  - A quantidade de matéria em suspensão que é transportada do Largo do Laranjo para o resto da Ria em cada ciclo de maré foi estimada em 31 toneladas. O elevado transporte de matéria particulada na zona do Largo do Laranjo, contribuiu para que tivesse sido necessário realizar dragagens no Canal que lhe fica a jusante (Canal do Chegado).
  - O transporte de mercúrio na fracção dissolvida do Largo do Laranjo para o resto da Ria foi estimado como sendo inferior a 11 kg por ano. Na fracção particulada o respectivo transporte por ciclo de maré é, actualmente, de 96 g. Apesar das diferenças que devem existir entre marés vivas e mortas e não contabilizando períodos de instabilidade atmosférica, o valor obtido permite estimar uma quantidade média anual de mercúrio exportado actualmente do Largo do Laranjo da ordem de 70 kg (associado à fracção particulada).
  - A estimativa dos fluxos de mercúrio na fracção particulada em suspensão do Largo do Laranjo para o resto da Ria (12% da quantidade média anual de metal acumulado), indicaram que uma proporção relevante do mercúrio é retida nos sedimentos do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo (88%). A retenção do metal nos sedimentos próximos da sua descarga deve-se ao facto de o mercúrio se encontrar predominantemente na forma de

sulfureto de mercúrio e também associado com a matéria orgânica; estas formas são muito estáveis e pouco solúveis. A acumulação de mercúrio nos sedimentos desta zona ao longo dos anos contribuiu para que esta seja actualmente uma fonte potencial de mercúrio para a Ria.

Os ensaios de adsorção e de dessorção de mercúrio efectuados no laboratório indicaram as conclusões seguintes:

- Os sedimentos do Esteiro de Estarreja tem elevada capacidade de reter o mercúrio e, as alterações de salinidade que ocorrem no meio, não contribuem para aumentar de forma relevante a concentração do elemento na fracção dissolvida, mesmo quando as concentrações nos sedimentos são elevadas ( $348 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e o tempo de contacto das partículas com a solução é de 7 dias.
- As partículas descarregadas para o Esteiro de Estarreja, no seu início e a cerca de 2000 m (confluência com o Esteiro Velho), têm elevada capacidade de associar a si o mercúrio. A quantidade de metal que se associa com as partículas depende da salinidade do meio e do tempo de contacto partícula/solução, verificando-se que o aumento da salinidade diminui a quantidade de metal adsorvido para o mesmo tempo de contacto, mas que para a mesma salinidade a adsorção depende do tempo de contacto.

## **CAPÍTULO 6**

### **REFERÊNCIAS**

## 6. REFERÊNCIAS

- Abreu, S.N., 1996, Modelização da Dispersão de Mercúrio no Esteiro de Estarreja. Tese de Mestrado a submeter, Universidade de Aveiro, Departamento de Química.
- Ackroyd, D.R., Bale, A.J., Howland, R.J.M., Knox, S., Millward, G.E. and Morris, A.W., 1986, Distributions and Behaviour of Dissolved Cu, Zn and Mn in the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 23, 621-640.
- Ackroyd, D.R., Millward, G.E. and Morris, A.W., 1987, Periodicity in the Trace Metal Content of Estuarine Sediments. *Oceanologica Acta*, 10(2), 161-168.
- Alcântara, F. e Almeida, M.A., 1990, Relatório da Vigilância da Qualidade Microbiológica da Água da Ria de Aveiro, Universidade de Aveiro.
- Alcântara, F., Almeida, M.A. e Pereira, M.G., 1991, Qualidade Microbiológica da Água da Ria de Aveiro (1989-1990), Relatório do Projecto POLAVEIRO, Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, pp. 129.
- Alcântara, F., Pereira, M.G., Almeida, M.A. e Cunha, M.A., 1992, Qualidade Microbiológica da Água da Ria de Aveiro (1991), Relatório do Projecto POLAVEIRO, Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, pp. 91.
- Alcântara, F., Almeida, M.A. e Cunha, M.A., 1993, Qualidade Microbiológica da Água da Ria de Aveiro (1992), Relatório do Projecto POLAVEIRO, Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, pp. 86.
- Alcântara, F., Cunha, M.A. e Almeida, M.A., 1994, Qualidade Microbiológica da Água da Ria de Aveiro (1993), Relatório do Projecto POLAVEIRO, Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, pp. 85.
- Allen, G.P., Salomon, J.C., Bassoullet, P., Du Penhoat, Y. and De Grandpré, C., 1980, Effects of Tides on Mixing and Suspended Sediment Transport in Macrotidal Estuaries. *Sedimentary Geol.*, 26, 69-90.
- Allen, H.E., Fu, G. and Deng, B., 1993, Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the Estimation of Potential Toxicity in Aquatic Sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1441-1453.
- Amacher, M.C., Amacher, J.K., Selim, H.M. and Iskandar, I.K., 1986, Retention and Release of Metals by Soils - Evaluation of Several Models. *Geoderma*, 38, 131-154.
- Andreev, G., 1987, Distribution of Mercury in the Open-Sea Region of the South-Western Black Sea. *Toxicol. Environ. Chem.*, 16(1), 75-80.
- Andren, A.W. and Nriagu, J.O., 1979, The Global Cycle of Mercury. In: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, Nriagu, J.O. (Ed.), Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1-21.

- Aylett, B.J., 1975, In: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Bailar, H.J. Emeléns, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson (Eds.), Pergamon Press, U.K., Vol. 3, 275-328.
- Bacci, E., 1989, Mercury in the Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 20(2), 59-63.
- Baes, C.F. Jr. and Mesmer, R.E., 1976, *The Hydrolysis of Cations*. Wiley-Interscience, New York, 301-312.
- Baier, R.W., Wojnowich, L. and Petrie, L., 1975, Mercury Loss from Culture Media. *Anal. Chem.*, 47(14), 2464-2467.
- Balci, A. and Türkoglu, M., 1993, Heavy Metals in Sediments from Izmir Bay, Turkey. *Mar. Pollut. Bull.*, 26(2), 106-107.
- Baldi, F. and Bargagli, R., 1984, Mercury Pollution in Marine Sediments Near a Chlor-Alkali Plant: Distribution and Availability of the Metal. *Sci. Total Environ.*, 39(1-2), 15-26.
- Baldi, F., Bargagli, R. and Renzoni, A., 1979, The Distribution of Mercury in the Surficial Sediments of the Northern Tyrrhenian Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 10(10), 301-303.
- Baldi, F. and D'Amato, M.L., 1986, Mercury Pollution in Marine Sediment Cores Near Cinnabar Deposits and a Chlor-Alkali Plant. *Sci. Total Environ.*, 57, 111-120.
- Bargagli, R., Ferrara, R. and Maserti, B.E., 1988, Assessment of Mercury Distribution and Partitioning in Recent Sediments of the Western Mediterranean Basin. *Sci. Total Environ.*, 72, 123-130.
- Barrosa, J.O., 1985a, Breve Caracterização da Ria de Aveiro. In: *Actas das Jornadas da Ria de Aveiro*, Vol. II - Recursos da Ria de Aveiro, Câmara Municipal de Aveiro, 9-14.
- Barrosa, L., 1985b, Principais Fontes Poluentes da Ria de Aveiro com Origem na Zona de Estarreja. In: *Actas das Jornadas da Ria de Aveiro*, Vol. I - Poluição da Ria de Aveiro, Câmara Municipal de Aveiro, 73-86.
- Bartlett, P.D. and Craig, P.J., 1981, Total Mercury and Methylmercury Levels in British Estuarine Sediments. II. *Water Res.*, 15, 37-47.
- Batley, G.E. and Gardner, D., 1977, Sampling and Storage of Natural Waters from Trace Metal Analysis. *Water Res.*, 11, 745-756.
- Beijer, K. and Jernelov, A., 1979, Methylation of Mercury in Aquatic Environments. In: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, Nriagu, J.O. (Ed.), Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 203-210.
- Benes, P. and Havlik, B., 1979, Speciation of Mercury in Natural Waters. In: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, Nriagu, J.O. (Ed.), Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 175-202.

- Bewers, J.M. and Yeats, P.A., **1978**, Trace Metals in the Waters of a Partially Mixed Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 7, 147-162.
- Bilinski, H., Kwokal, Z. and Branica, M., **1992**, Processes Affecting the Fate of Mercury in the Krka River Estuary. *Water Res.*, 26(9), 1243-1253.
- Björnberg, A., Håkanson, L. and Lundbergh, K., **1988**, Theory on the Mechanisms Regulating the Bioavailability of Mercury in the Natural Waters. *Environ. Pollut.*, 49(1), 53-61.
- Blake, S., **1985**, Method for the Determination of the Low Concentrations of Mercury in Fresh and Saline Waters. *Tech. Rep. - Water Res. Cent.* (Medmenham, UK), TR 229, pp. 28.
- Borrego, C., Pinho, P., Costa, F. and Cardoso da Silva M., **1990**, OECD, Environment Committee. The Case Study of Ria de Aveiro, Portugal, pp. 61.
- Bothner, M.H., Jahnke, R.A., Peterson, M.L. and Carpenter, R., **1980**, Rate of Mercury Loss from Contaminated Estuarine Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 273-285.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M. and Sholkovitz, E.R., **1977**, The Mechanism of Iron Removal in Estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1313-1324.
- Bubb, J.M., Williams, T.P. and Lester, J.N., **1993**, The Behaviour of Mercury Within a Contaminated Tidal River System. *Water Sci. Tech.*, 28(8-9), 329-338.
- Bufflap, S.E. and Allen, H.E., **1995**, Sediment Pore Water Collection Methods for Trace Metal Analysis: A Review. *Water Res.*, 29(1), 165-177.
- Burton, J.D., **1982**, Speciation of Heavy Metals. In: *Estuarine Processes: An Application to the Tagus Estuary*, Proc. UNESCO / IOC / CNA Scientific Workshop, Lisbon, 179-191.
- Camacho-Ibar, V.F., Wrench, J.J. and Head, P.C., **1992**, Contrasting Behaviour of Arsenic in Liverpool Bay Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 34, 23-36.
- Campanella, L., D'Orazio, D., Petronio, B.M. and Pietrantonio, E., **1995**, Proposal for a Metal Speciation Study in Sediments. *Anal. Chim. Acta*, 309, 387-393.
- Campbell, J.A., Chan, E.Y.L., Riley, J.P., Head, P.C. and Jones, P.D., **1986**, The Distribution of Mercury in the Mersey Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 17(1), 36-40.
- Campbell, P.G., Lewis, A.G., Chapman, P.M., Crowder, A.A., Fletcher, W.F., Imber, B., Luoma, S.N., Stokes, P.M. and Winfrey, M., **1989**, Biologically Available Metals in Sediments. *Assoc. Comm. Sci. Criteria Environ. Qual.*, NRCC Nr. 27694, 180-195, 212-218.
- Carignan, R., Rapin, F. and Tessier, A., **1985**, Sediment Porewater Sampling for Metal Analysis: A Comparison of Techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2493-2497.



- Casas, A.M. and Crecelius, E.A., **1994**, Relationship Between Acid Volatile Sulfide and the Toxicity of Zinc, Lead and Copper in Marine Sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13(3), 529-536.
- Caulcutt, R. and Boddy, R., **1983**, *Statistics for Analytical Chemists*. Chapman and Hall Ltd., London, pp. 249.
- Christmann, D.R. and Ingle, D., **1976**, Problems with sub-ppb Mercury Determinations: Preservation of Standards and Prevention of Water Mist Interferences. *Anal. Chim. Acta*, 86, 53-62.
- Cortêsão, C. and Vale, C., **1995**, Metals in Sediments of the Sado Estuary, Portugal. *Mar. Pollut. Bull.*, 30(1), 34-37.
- Cossa, D. and Fileman, C., **1991**, Mercury Concentrations in Surface Waters of the English Channel: a Cooperative Study. *Mar. Pollut. Bull.*, 22(4), 197-200.
- Cossa, D. and Martin, J.-M., **1991**, Mercury in the Rhône Delta and Adjacent Marine Areas. *Mar. Chem.*, 36, 291-302.
- Cossa, D. and Noël, J., **1987**, Concentrations of Mercury in Near Shore Surface Waters of the Bay of Biscay and the Gironde Estuary. *Mar. Chem.*, 20(4), 389-396.
- Cossa, D., Gobêil, C. and Courau, P., **1988**, Dissolved Mercury Behaviour in the Saint Lawrence Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 26(2), 227-230.
- Cutter, G.A. and Oatts, T.J., **1987**, Determination of Dissolved Sulfide and Sedimentary Sulfur Speciation Using Gas Chromatography-Photoionization Detection. *Anal. Chem.*, 59, 717-721.
- Dalland, C., Schumacher, E. and Sohn, M.L., **1986**, The Adsorption of Organomercury Compounds from Seawater onto Sedimentary Phases, *Org. Mar. Geochem.*, 305, 369-381.
- Dankers, N. and Laane, R., **1983**, A Comparison of Wet Oxidation and Loss on Ignition of Organic Material in Suspended Matter. *Environ. Tech. Lett.*, 4, 283-290.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D. and Ure, A.M., **1994**, Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments. *Anal. Chim. Acta*, 291, 277-286.
- Davies, I.M., Griffiths, A.H., Leatherland, T.M. and Metcalfe, A.P., **1986**, Particulate Mercury Fluxes in the Forth Estuary, Scotland. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. Int. Explor. Mer*, 186, 301-305.
- Decreto-Lei n.º 74/90, **1990**, Diário da República, I série, n.º 55, 980-1024.
- Diem, D. and Stumm, W., **1984**, Is Dissolved Mn<sup>2+</sup> Being Oxidised by O<sub>2</sub> in Absence of Mn-Bacteria or Surface Catalysts?. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1571-1573.

- Directiva 79/869/CEE, **1979**, Relative aux Méthodes de Mesure et à la Fréquence des Échantillonnages et l'Analyse des Eaux Superficielles Destinées à la Production d'Eau Alimentaire dans les États Membres. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, L271/44, 29.10.79.
- Directiva 82/176/CEE, **1982**, Concernant les Valeurs Limites et les Objectifs de Qualité pour les Rejets de Mercure du Secteur de l'Électrolyse de Chlorures Alcalins. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, L81/29, 27.03.82.
- Directiva 84/156/CEE, **1984**, on Limit Values and Quality Objectives for Mercury Discharges by Sectors other than the Chlor-Alkali Electrolysis Industry. *Off. J. Eur. Comm.*, L74/49, 17.03.84.
- D'Itri, F.M., **1990**, In: *Sediments, Chemistry and Toxicity of in Place Pollutants*, R. Baudo, J. Giesy and J. Muntau (Eds.), Lewis Publishers, Michigan, 163-214.
- Donard, O., Latouche, C., Bourg, A.C.M. and Vernet, J.P., **1983**, Occurrence and Behaviour of Mercury and Cadmium in the Sediments of an Estuarine System: The Gironde. *Heavy Met. Environ.*, Proc. Int. Conf., 2, 960-963.
- Doshi, G.R. and Joshi, S.N., **1987**, Determination of Mercury in Natural Waters. *Indian J. Technol.*, 25(8), 271-372.
- Drabaek, I. and Iverfeldt, A., **1992**, Mercury. In: *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, M. Stoepler (Ed.), Vol. 12: Hazardous Metals in the Environment, 10, 257-286.
- Duarte, A., **1992**, A Ria de Aveiro como Centro de Investigação Ambiental. *Indústria da Água*, n.º 3, 22-25.
- Duarte, A.C., Pereira, M.E., Oliveira, J.P. and Hall, A., **1991**, Mercury Desorption from Contaminated Sediments. *Water, Air and Soil Pollut.*, 56, 77-82.
- Duinker, J.C., **1980**, Suspended Matter in Estuaries: Adsorption and Desorption Processes, In: *Chemistry and Biochemistry of Estuaries*, E. Olausson and I. Cato (Eds.), John Wiley & Sons, 121-151.
- Duinker, J.C., **1983**, Effects of Particle Size and Density on the Transport of Metals to the Oceans. In: *Trace Metals in Sea Water*, C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg (Eds.), NATO Conference Series, IV-Marine Sciences, Plenum Press, New York, Vol. 9, 209-226.
- Dyer, K.R., **1979**, *Estuaries: A physical Introduction*. John Wiley & Sons Ltd., London, pp. 140.
- Dyrssen, D. and Wedborg, M., **1980**, Major and Minor Elements, Chemical Speciation in Estuarine Waters. In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, E. Olausson and I. Cato (Eds.), John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 71-119.

- EPA (Environmental Protection Agency) and CIESIN (Consortium for International Earth Science Information Network), 1996, *Environmental Catalog System*, ARCS Remediation Guidance Document, Cap. 3, 1-10.
- Ferrara, R. and Maserti, B.E., 1992, Mercury Concentration in the Water, Particulate Matter, Plankton and Sediment of the Adriatic Sea. *Mar. Chem.*, 38, 237-249.
- Ferrara, R. and Maserti, B.E., 1988, Mercury Exchange Between Outflowing and Inflowing Waters in the Strait of Gibraltar. *Mar. Pollut. Bull.*, 19(8), 387-388.
- Ferreira, M.M.S.I., 1993, Mercúrio em Solos da Área do Complexo Químico de Estarreja, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, pp. 139.
- Fiedler, H.D., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Quevauviller, Ph., Ure, A.M. and Muntau, H., 1994, Study of the Stability of Extractable Trace Metal Contents in a River Sediment Using Sequential Extraction. *Analyst*, 119, 1109-1114.
- Figueres, G., Martin, J.M., Meybeck, M. and Seyler, P., 1985, A comparative Study of Mercury Contamination in the Tagus Estuary (Portugal) and Major French Estuaries (Gironde, Loire, Rhône). *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, 20(2), 183-203.
- Fitzgerald, W.F., 1986, Cycling of Mercury Between the Atmosphere and Oceans. In: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, Buat-Ménard (Ed.), 363-408.
- Florence, T.M., 1982, The Speciation of Trace Elements in Waters. *Talanta*, 29, 345-364.
- Förstner, U., 1990, Inorganic Sediment Chemistry and Elemental Speciation. In: *Sediments, Chemistry and Toxicity of in Place Pollutants*, R. Baudo, J. Giesy and J. Muntau (Eds.), Lewis Publishers, Michigan, 61-105.
- Förstner, U., 1989, Contaminated Sediments. In: *Lecture Notes in Earth Sciences*, S. Bhattacharji, G.M. Friedman, H.J. Neugebauer and A. Seilacher (Eds.), Springer-Verlag, 21, 57-104.
- Förstner, U. and Salomons, W., 1983, Trace Element Speciation in Surface Waters: Interactions with Particulate Matter. In: *Trace Element Speciation in Surface Waters and its Ecological Implications*, G.G. Leppard (Ed.), Plenum, New York, 245-271.
- Förstner, U. and Salomons, W., 1980, Trace Metal Analysis on Polluted Sediments. Part I. Assessment of Sources and Intensities. *Environ. Techn. Letters*, 1(11), 494-505.
- Förstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1981, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 486.
- Fox, E., Kwo, J., Tilling, L. and Ulrich, C., 1994, SigmaStat User's Manual. AAA Press, U.S.A., 7/17-7/28, 8/17-8/27.
- Fox, L.E. and Wofsy, S.C., 1983, Kinetics of Removal of Iron Colloids from Estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 211-216.

- Gabinete de Qualidade de Vida, **1993**, Actividade da CME na Área do Ambiente, Intervenção na Escola Secundária de Estarreja.
- Gagnon, C., Pelletier, E. and Maheu, S., **1993**, Distribution of Trace Metals and Some Major Constituents in Sediments of the Saguenay Fjord, Canada. *Mar. Pollut. Bull.*, 26(2), 107-110.
- Gambrell, R.P., Khalid, R.A. and Patrick, W.H., **1980**, Chemical Availability of Hg, Pb and Zn in Mobile Bay Sediment Suspensions as Affected by pH and Oxidation-Reduction Conditions. *Environ. Sci. Tech.*, 14(4), 431-436.
- Gardner, D., **1975**, Observations on the Distribution of Dissolved Mercury in the Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, 6(3), 43-46.
- Gill, G.A. and Fitzgerald, W.F., **1985**, Mercury Sampling of Open Ocean Waters at the Picomolar Level. *Deep-Sea Res.*, Part A, 32(3A), 287-297.
- Goldberg, E.D., **1975**, In: *Chemical Oceanography*, J.P. Riley and G. Skirrow (Eds.), Academic Press, Vol. 3, 2nd Edition, 60-63.
- Gomes, C.F.S. e Delgado, H.M.S., **1991**, Distribuição dos Minerais Argilosos nos Sedimentos Recentes da Laguna de Aveiro. In: *Actas do Seminário Eurocoast "A Zona Costeira e os Problemas Ambientais"*, Universidade de Aveiro, 74-79.
- Gonzalez, H., **1991**, Mercury Pollution Caused by a Chlor-Alkali Plant. *Water, Air and Soil Pollut.*, 56, 83-93.
- GRIA, **1990**, 10º Relatório Trimestral - Justificação e Apresentação do Plano-Ria. GRIA-R-(3)/90.
- Griepink, B. and Muntau, H., **1988**, The Certification of the Contents (Mass Fractions) of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se and Zn in Three Sediments. *BCR Information - Reference Materials*, Comm. Eur. Commun., Rep. EUR 11850 EN, 49-65.
- H.M.S.O., **1987a**, Mercury in Waters, Effluents, Soils and Sediments, etc. Additional Methods, 1985. *Methods Exam. Waters Assoc. Mater.*, pp. 39.
- H.M.S.O., **1987b**, The Determination of Twelve Trace Metals in Marine and Other Waters by Voltammetry or AAS, 1987. *Methods Exam. Waters Assoc. Mater.*, 101-143.
- Hall, A., **1984**, Relatório Final do Contrato de Investigação n.º 305.81.15-JNICT, pp. 51.
- Hall, A., **1982**, Water Quality Problems in Ria de Aveiro. In: *Actual Problems of Oceanography in Portugal*, Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica and Nato Marine Sciences Panel (Ed.), Lisboa, 159-169.
- Hall, A., Duarte, A.C., Oliveira, J.P. and Lucas, M.B., **1988**, Particulate Mercury in the Coastal Area off Aveiro, Portugal, In: *Heavy Metals in the Hydrological Cycle*, M. Astruc and J.N. Lestar (Eds.), Selper Ltd., London, 507-512.

- Hall, A., Duarte, A.C., Caldeira, M.T.M. and Lucas, M.F.B., **1987**, Sources and Sinks of Mercury in the Coastal Lagoon of Aveiro, Portugal. *Sci. Total Environ.*, 64(1-2), 75-87.
- Hall, A., Lucas, M.F., Caldeira, M.T. e Duarte, A.C., **1985**, Distribuição de Mercúrio nos Sedimentos da Ria de Aveiro. In: *Actas das Jornadas da Ria de Aveiro*, Vol. I - Poluição da Ria de Aveiro, Câmara Municipal de Aveiro, 103-125.
- Harris, J.R.W., Gorley, R.N. and Bartlett, C.A., **1993**, ECoS, An Estuarine Simulation Shell. *User Manual for Use with ECoS Version 2.1.*, Plymouth Marine Laboratory, Plymouth, England, pp. 146.
- Hatch, W.R. and Ott, W.L., **1968**, Determination of Sub-microgram Quantities of Mercury by Atomic Spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 40, 2085-2087.
- Hem, J.D., **1977**, Reactions of Metal Ions at Surfaces of Hydrrous Iron Oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 527-538.
- Hosokawa, Y., **1993**, Remediation Work for Mercury Contaminated Bay - Experiences of Minamata Bay Project, Japan. *Wat. Sci. Tech.*, 28(8-9), 339-348.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A. and Greaves, M., **1984**, The Behaviour of Rare Earth Elements During Mixing of River and Sea Waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 143-149.
- Hunter, K.A. and Leonard, M.W., **1988**, Colloidal Stability and Aggregation in Estuaries. I. Aggregation Kinetics of Riverine Dissolved Iron After Mixing With Seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1123-1130.
- Inoue, S., Hoshi, S. and Mathubara, M., **1985**, Reversed-Phase Partition High-Pressure Liquid Chromatography of Trace Amounts of Inorganic and Organic Mercury with Silver Diethyldithiocarbamate. *Talanta*, 32(1), 44-46.
- Instituto Hidrográfico, **1988**, Recolha e Processamento de Dados de Marés, Correntes, Temperaturas e Salinidades na Ria de Aveiro. Anexo I - Apêndice 5. Marés no Cais do Bico no Período de Jun. 87/Nov. 88, *Divisão de Marés e Correntes* (rel. FT-MC-05/87), Lisboa.
- Instituto Hidrográfico, **1989a**, Recolha e Processamento de Dados de Marés, Correntes, Temperaturas e Salinidades na Ria de Aveiro. Anexo I - Apêndice 11. Marés na Bacia do Laranjo, *Divisão de Marés e Correntes* (rel. FT-MC-05/87), Lisboa.
- Instituto Hidrográfico, **1989b**, Recolha e Processamento de Dados de Marés, Correntes, Temperaturas e Salinidades na Ria de Aveiro. Anexo II - Apêndice 11. Medição de Correntes no Cais do Bico, *Divisão de Marés e Correntes* (rel. FT-MC-05/87), Lisboa.
- Instituto Hidrográfico, **1991**, Cálculo de Caudais na Ria de Aveiro. Secção - Cais do Bico. Anexo IV - Apêndice 9. *Divisão de Ondas e Marés*, Relatório Técnico Final (rel. TF-OM-09/91), Lisboa.

- Junta Autónoma do Porto de Aveiro, **1994**, Agenda do Porto de Aveiro. Marés, 57-72.
- Klinkhammer, G.P and Bender, M.L., **1981**, Trace Metal Distributions in the Hudson River Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 12, 629-643.
- Krom, M.D., Kaufman, A. and Hornung, H., **1994**, Industrial Mercury in Combination with Natural Pb<sup>210</sup> as Time-Dependent Tracers of Sedimentation and Mercury Removal from Hayfa Bay, Israel. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 38, 625-642.
- Kudo, A. and Miyahara, S., **1992**, Predicted Restoration of the Surrounding Marine Environment After an Artificial Mercury Decontamination at Minamata Bay, Japan - Economic Values for Natural and Artificial Processes. *Water Sci. Technol.*, 25(11), 141-148.
- Kuwabara, J.S., Chang, C.C.Y., Cloern, J.E., Fries, T.L., Davis, J.A. and Luoma, S.N., **1989**, Trace Metal Associations in the Water Columns of South San Francisco Bay, California. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 28, 307-325.
- Lacerda, L.D., Carvalho, C.E.V., Rezende, C.E. and Pfeiffer, W.C., **1993**, Mercury in Sediments from the Paraíba do Sul River Continental Shelf. S.E. Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, 26(4), 220-222.
- Lajunen, L.H.J., Eijarvi, E. and Niemi, P., **1984**, Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography of Mercury Compounds as Diethyldithiocarbamate Complexes. *Finn. Chem. Lett.*, 6, 146-150.
- Law, A.T. and Singh, A., **1987**, Distribution of Mercury in the Kelang Estuary. *Pertanika*, 10(2), 175-181.
- Laxen, D.P.H. and Harrison, R.M., **1981**, Cleaning Methods for Polyethylene Containers Prior to the Determination of Trace Metals in Freshwater Samples. *Anal. Chem.*, 53, 345-350.
- Leckie, J.O. and James, R.O., **1976**, Control Mechanisms for Trace Metals in Natural Waters. In: *Aqueous - Environmental Chemistry of Metals*, A.J. Rubin (Ed.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., U.S.A., Ch.1, 1-69.
- Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H. and Thornton, I., **1995**, Chemical Partitioning of the New National Institute of Standards and Technology Standard Reference Materials (SRM 2709-2711) by Sequential Extraction Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analyst*, 120, 1415-1419.
- Li, Y.-H., Burkhardt, L. and Teraoka, H., **1984**, Desorption and Coagulation of Trace Elements During Estuarine Mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1879-1884.
- Lima, C., **1986**, Impacto da Poluição por Mercúrio nos Organismos Aquáticos da Ria de Aveiro. *Relatório INIP*, n.º 66, Lisboa, pp. 27.

- Lima, C. e Duarte, A.C., **1996**, Níveis de Mercúrio Total no Cabelo de Populações Próximas de Fábricas de Soda em Portugal. In: *5ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Aveiro, 10-12 Abril, Vol. 1, 703-712.
- Lindberg, S., Stokes, P.M., Goldberg, E. and Wren, C., **1987**, Group Report: Mercury. In: *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment* (SCOPE 31), T.C. Hutchinson and K.M. Meema (Eds.), John Wiley & Sons, Ltd., 17-33.
- Lindberg, S.E., Andren, A.W. and Harriss, R.C., **1975**, Geochemistry of Mercury in the Estuarine Environment. In: *Estuarine Research*, Vol. I, Chemistry, Biology and the Estuarine System, L.E. Cronin (Ed.), Academic Press, Inc., 64-105.
- Lindqvist, O., Jerneloef, A., Johansson, K. and Rodhe, H., **1984**, Mercury in Swedish Environment, Global and Local Sources. *National Swedish Environment Protection Board*, Report SNV PM 1816, Sweden, pp. 105.
- Lucas, M.F., Caldeira, M.T., Hall, A., Duarte, A.C. and Lima, C., **1986**, Distribution of Mercury in the Sediments and Fishes of the Lagoon of Aveiro, Portugal. *Water Sci. Technol.*, 18, 141-148.
- Mahajan, B.A. and Srinivasan, M., **1988**, Mercury Pollution in the Estuarine Region Around Bombay Island. *Environ. Technol. Lett.*, 9(4), 331-336.
- Mandal, S. and Das, A.K., **1982**, Application of an Anion Exchange Resin to the Determination of Trace Mercury in Natural Waters by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry. *At. Spectrosc.*, 3(2), 56-57.
- Mantoura, R.F.C., Dickson, A. and Riley, J.P., **1978**, The Complexation of Metals with Humic Materials in Natural Waters. *Estuarine and Coastal Mar. Sci.*, 6, 387-408.
- Martin, J.M., Nirel, P. and Thomas, A.J., **1987**, Sequential Extraction Techniques. Promises and Problems. *Mar. Chem.*, 22, 313-341.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. and Morel, F.M.M., **1994**, The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury: Anthropogenic Influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(15), 3191-3198.
- Mayer, L.M., **1982a**, Aggregation of Colloidal Iron During Estuarine Mixing: Kinetics, Mechanisms and Seasonality. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2527-2535.
- Mayer, L.M., **1982b**, Retention of Riverine Iron in Estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1003-1009.
- Millward, G.E., **1995**, Processes Affecting Trace Element Speciation in Estuaries: A Review. *Analyst*, 120, 609-614.
- Millward, G.E. and Herbert, I., **1981**, The Distribution of Mercury in the Sediments of the Plym Estuary. *Environ. Pollut.*, Series B, 2, 265-274.

- Millward, G.E. and Moore, R.M., **1982**, The Adsorption of Cu, Mn and Zn by Iron Oxyhydroxide in Model Estuarine Solutions. *Water Res.*, 16, 981-985.
- Millward, G.E. and Turner, A., **1995**, Trace Metals in Estuaries. In: *Trace Elements in Natural Waters*, B. Salbu and E. Steinnes (Ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 223-245.
- Millward, G.E., Turner, A., Glasson, D.R. and Glegg, G.A., **1990**, Intra and Inter-Estuarine Variability of Particle Microstructure. *Sci. Total Environ.*, 97/98, 289-300.
- Mitra, S., **1986**, *Mercury in the Ecosystem - Its Dispersion and Pollution Today*. Technomic Publishing Co., Inc., Netherlands, pp. 327.
- Miserocchi, S., Langone, L. and Guerzoni, S., **1993**, The Fate of Hg Contaminated Sediments of the Ravenna Lagoon (Italy): Final Burial or Potential Remobilization. *Water Sci. Tech.*, 28(8-9), 349-358.
- Mook, D.H. and Hoskin, C.M., **1982**, Organic Determinations by Ignition: Caution Advised. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 15, 697-699.
- Morel, F.M.M., **1983**, *Principles of Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 92-126, 184-287, 382-423.
- Morris, A.W., **1986**, Removal of Trace Metals in the Very Low Salinity Region of the Tamar Estuary, England. *Sci. Total Environ.*, 49, 297-304.
- Morris, A.W., **1985**, Estuarine Chemistry and General Survey Strategy. In: *Practical Estuarine Chemistry - A Handbook*, P.C. Head (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 1-60.
- Morris, A.W. and Bale, A.J., **1979**, Effect of Rapid Precipitation of Dissolved Mn in River Water on Estuarine Mn Distributions. *Nature*, 279, 318-319.
- Morris, A.W., Bale, A.J. and Howland, R.J.M., **1982a**, The Dynamics of Estuarine Manganese Cycling. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 14, 175-192.
- Morris, A.W., Bale, A.J. and Howland, R.J.M., **1982b**, Chemical Variability in the Tamar Estuary, South-West England. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 14, 649-661.
- Morris, A.W., Bale, A.J., Howland, R.J.M., Millward, G.E., Ackroyd, D.R., Loring, D.H. and Rantala, R.T.T., **1986**, Sediment Mobility and its Contribution to Trace Metal Cycling and Retention in a Macrotidal Estuary. *Water Sci. Tech.*, 18, 111-119.
- Nissenbaum, A. and Swaine, D.J., **1976**, Organic Matter-Metal Interactions in Recent Sediments: the Role of Humic Substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 809-816.
- Nowak, B., **1995**, Sequential Extraction of Metal Forms in the Soil Near a Roadway in Southern Poland. *Analyst*, 120, 737-739.



- Oda, C.E. and Ingle Jr., J.D., **1981**, Speciation of Mercury by Cold-Vapour Atomic-Absorption Spectrometry with Selective Reduction. *Anal. Chem.*, 53(14), 2305-2309.
- Oliveira, O., **1988**, *Origens da Ria de Aveiro*. Câmara Municipal de Aveiro, pp. 60.
- Olivier, B.G. and Kinrade, J., **1972**, Heavy Metal Concentrations in Ottawa River and Rideau River Sediments. *Scientific Series n.º 14*, Inland Waters Branch, Department of the Environment, Ottawa, Canada, 1-10.
- Olsen, C.R., Cutshall, N.H. and Larsen, I.L., **1982**, Pollutant-Particle Associations and Dynamics in Coastal Marine Environments: A Review. *Mar. Chem.*, 11, 501-533.
- Omang, S.H., **1971**, Determination of Mercury in Natural Waters and Effluents by Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 53, 415-420.
- Paasivirta, J., **1991**, *Chemical Ecotoxicology*. Lewis Publishers, Inc., U.S.A., Chap. 7 (Mercury in the Environment), 107-125.
- Pankow, J.F., **1991**, *Aquatic Chemistry Concepts*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, pp. 673.
- Parks, J.W., **1988**, Selected Ecosystem Relationships in the Mercury Contaminated Wabigoon-English River System, Canada, and their Underlying Causes. *Water, Air and Soil Pollut.*, 42(3-4), 267-279.
- Parks, J.W. and Hamilton, A.L., **1987**, Accelerating Recovery of the Mercury-Contaminated Wabigoon-English River System. *Hydrobiologia*, 149, 159-188.
- Parks, J.W., Sutton, J.A. and Lutz, A., **1986**, Effect of Point and Diffuse Source Loadings on Mercury Concentrations in the Wabigoon River: Evidence of a Seasonally Varying Sediment-Water Partition. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 43(7), 1426-1444.
- Pássaro, D.P.F.A. e Costa, A.A.M., **1985**, Poluição na Zona de Estarreja - Convenção de Paris. In: *Jornadas da Ria de Aveiro*, Vol. I - Poluição da Ria de Aveiro, Câmara Municipal de Aveiro, 61-70.
- Pereira, M.E., Duarte, A.C. and Millward, G.E., **1995**, Seasonal Variability in Mercury Inputs into the Ria de Aveiro, Portugal. *Neth. J. Aquatic Ecology*, 29(3-4), 291-296.
- Pereira, M.E. and Duarte, A.C., **1994**, Variabilidade das Concentrações de Mercúrio no Esteiro de Estarreja, Aveiro. In: *4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa, 6-8 Abril, Vol. 3, 239-243.
- Pio, C.A. e Anacleto, M.T., **1988**, Deposição Atmosférica na Zona Industrial de Estarreja. In: *1ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa, Vol. 2, 574-587.
- Pio, C.A., Costa, M.J. and Borrego, C.A., **1986**, Atmospheric Mercury in an Industrialized Region. *Proc. Int. Conf. on Chemicals in the Environment*, Selper Ltd., London, 123-128.

- Pio, C.A., Viana, A.S., Matos, M.F.B. e Barrosa, M.L., **1987**, Inventário de Emissões Atmosféricas no Concelho de Estarreja. *Comissão de Gestão do Ar de Estarreja*, pp. 111.
- Portaria n.º 226/90, **1990**, Diário da República, I série-B, n.º 71, 1485.
- Portaria n.º 1033/93, **1993**, Diário da República, I série-B, n.º 242, 5822.
- Puk, R. and Weber, J.H., **1994**, Critical Review of Analytical Methods for Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury Compounds. *Appl. Organometal. Chem.*, 8, 293-302.
- Rada, R.G., Findley, J.E. and Wiener, J.G., **1986**, Environmental Fate of Mercury Discharged into the Upper Wisconsin River. *Water, Air and Soil Pollut.*, 29(1), 57-76.
- Rae, J.E. and Aston, S.R., **1981**, Mercury in Coastal and Estuarine Sediments of the Northeastern Irish Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 12(11), 367-371.
- Rae, J.E. and Aston, S.R., **1982**, The Role of Suspended Solids in the Estuarine Geochemistry of Mercury. *Water Res.*, 16, 649-654.
- Ré, M., Rua, J., Quintaneiro, I., Cruz, M. e Borrego, C., **1991**, Cargas Poluentes de Origem Doméstica e Industrial: Estimativa na Área de Intervenção do GRIA. In: *Ria de Aveiro: Que Futuro?*, Comissão de Coordenação da Região Centro (Eds.), 187-203.
- Rebelo, J.E.S.C., **1993**, A Ictiofauna da Ria de Aveiro e o Período Lagunar do Ciclo de Vida do Robalo, *Dicentrarchus labrax* LINNAEUS, 1758, Dissertação de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Biologia, pp. 180.
- Reis, A., **1993**, *Ria de Aveiro - Memórias da Natureza*. Câmara Municipal de Ovar, pp. 137.
- Ridgway, I.M. and Price, N.B., **1987**, Geochemical Associations and post-Depositional Mobility of Heavy Metals in Coastal Sediments: Loch Etive, Scotland. *Mar. Chem.*, 21, 229-248.
- Rodrigues, D., Teles, M., del-Negro, M., Ventura, A. e Rita, A., **1989**, Modelação Matemática da Ria de Aveiro - Sistema de Modelos para Apoio da sua Gestão Integrada. *Hidroprojecto e Junta Autónoma do Porto de Aveiro*, Relatório de Progressão, pp. 27.
- Salomons, W., **1980**, Adsorption Processes and Hydrodynamic Conditions in Estuaries. *Environ. Tech. Letters*, 1, 356-365.
- Salomons, W. and Förstner, U., **1980**, Trace Metal Analysis on Polluted Sediments. Part II: Evaluation of Environmental Impact. *Environ. Tech. Letters*, 1, 506-517.
- Saouter, E., Campbell, P.G.C., Ribeyre, F. and Boudou, A., **1993**, Use of Partial Extractions to Study Mercury Partitioning on Natural Sediment Particles - A Cautionary Note. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 54, 57-68.

- Sasamal, S.K., Sahu, B.K. and Panigrahy, R.C., **1987**, Mercury Distribution in the Estuarine and Nearshore Sediments of the Western Bay of Bengal. *Mar. Pollut. Bull.*, 18(3), 135-136.
- Schroeder, W.H., **1988**, Mercury Species in the Hydrological Cycle. In: *Heavy Metals in Hydrological Cycle*. M. Astruc and J.N. Lestar (Eds.), Selper Ltd., London, 83-90.
- Schults, D.W., Ferraro, S.P., Smith, L.M., Roberts, F.A. and Poindexter, C.K., **1992**, A Comparison of Methods for Collecting Interstitial Water for Trace Organic Compounds and Metals Analyses. *Water Res.*, 26(7), 989-995.
- Schultz, T., Korhonen, P. and Virtanen, M., **1995**, A Mercury Model Used for Assessment of Dredging Impacts. *Water, Air, Soil Pollut.*, 80, 1171-1180.
- Schuster, E., **1991**, The Behaviour of Inorganic Mercury in the Soil with Special Emphasis on Complexation and Adsorption Processes - An Overview. *Water, Air, Soil Pollut.*, 56, 667-680.
- Semu, E., Singh, B.R. and Selmer-Olsen, A.R., **1987**, Adsorption of Hg Compounds by Tropical Soils. II - Effects of Soil:Solution Ratio, Ionic Strength, pH and Organic Matter. *Water, Air and Soil Pollut.*, 32, 1-10.
- Seritti, A., Petrosino, A., Morelli, E., Ferrara, R. and Barghigiani, C., **1982**, The Biogeochemical Cycle of Mercury in the Mediterranean. Part I: Particulate and Dissolved Forms of Mercury in the Northern Tyrrhenian Sea. *Environ. Technol. Lett.*, 3, 251-256.
- Seritti, A., Morelli, E., Orsini, F. and Nannicini, L., **1987**, Heavy Metals in Seawater in Front of a Chlor-Alkali Plant. *Mar. Pollut. Bull.*, 18(8), 461-463.
- Shaw, B.P., Sahu, A., Chaudhuri, S.B. and Panigrahi, A.K., **1988**, Mercury in the Rushikulya River Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 19(5), 233-234.
- Sholkovitz, E.R. and Copland, E.R., **1981**, The Coagulation, Solubility and Adsorption Properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and Humic Acids in a River Water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 181-189.
- Sholkovitz, E.R., **1979**, Chemical and Physical Processes Controlling the Chemical Composition of Suspended Material in the River Tay Estuary. *Estuarine, Coastal and Mar. Sci.*, 8, 523-545.
- Silva, J.J.F., **1994**, Circulação da Água na Ria de Aveiro. Contribuição para o Estudo da Qualidade da Água. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, pp. 158.
- So, C.L., **1979**, Mercury-Water Interactions in the Estuarine Environment. *Mar. Pollut. Bull.*, 10(11), 334-337.

- Sousa, A.M. e Santos, D.A., **1995**, A Indústria de Cloro/Álcalis - Desenvolvimento Tecnológico e Ambiente. In: *2º Forum Indústria e Ambiente*, Associação Industrial Portuguesa, Lisboa, 22-25 de Junho.
- Stoker, H.S. and Seager, S.L., **1976**, *Environmental Chemistry: Air and Water Pollution*, Academic Press, U.S.A., 2nd Edition, 117-231.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., **1981**, *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, pp. 573.
- Sundby, B., Silverberg, N. and Chesselet, R., **1981**, Pathways of Manganese in an Open Estuarine System. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 293-307.
- Szakács, O., Lásztity, A. and Horváth, Z., **1980**, Breakdown of Organic Mercury Compounds by Hydrochloric Acid-Permanganate or Bromide Monochloride Solution for Determination of Mercury by Cold-Vapour Atomic-Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 121, 219-224.
- Tappin, A.D., Millward, G.E., Statham, P.J., Burton, J.D. and Morris, A.W., **1995**, Trace Metals in the Central and Southern North Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 41, 275-323.
- Taylor, D., **1983**, Mercury Dynamics in Estuarine Sediments - A Ten-Year Study. In: *Heavy Met. Environ.*, Proc. Int. Conf., 2, 956-959.
- Tavares, C.M.O.F., **1995**, Contaminação por Hg do Solo e Plantas dos Campos Marginais do Esteiro de Estarreja. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Química, pp. 132.
- Teles, M., del-Negro, M., Ventura, A., Rita, A. e Martins, A., **1991**, Modelação Matemática da Ria de Aveiro - Sistema de Modelos para Apoio da sua Gestão Integrada. *Hidroprojecto e Junta Autónoma do Porto de Aveiro*, Relatório Final, 1-29.
- Temmerman, E., Vandecastech, C. and Dams, R., **1988**, The Determination of Mercury in the River Scheldt Estuary, using CVAAS with Prior Reduction-Aeration/Amalgamation. In: *Heavy Met. Hydrol. Cycle*, 539-544.
- Terada, K., Morimoto, K. and Kiba, T., **1980**, Chromatographic Concentration of Mercury in Seawater with 2-Mercaptobenzothiazole Supported on Silica Gel. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53(6), 1605-1609.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C., **1987**, Partitioning of Trace Metals in Sediments: Relationships with Bioavailability. *Hydrobiologia*, 149, 43-52.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., **1979**, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 51(7), 844-851.
- Tessier, A., Rapin, F. and Carignan, R., **1985**, Trace Metals in Oxidic Lake Sediments: Possible Adsorption onto Iron Oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 183-194.

- Thamdrup, B., Fossing, H. and Jørgensen, B.B., **1994**, Manganese, Iron and Sulfur Cycling in a Coastal Marine Sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(23), 5115-5129.
- Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. and López-Sánchez, J.F., **1994**, Three-Stage Sequential Extraction Procedure for the Determination of Metals in River Sediments. *Anal. Chim. Acta*, 286, 423-429.
- Tollefson, L. and Cordle, F., **1986**, Methylmercury in Fish. A Review of Residue Levels, Fish Consumption and Regulatory Action in the United Kingdom. *Environ. Health Perspectives*, 68, 203-208.
- Turner, A. and Millward, G.E., **1994**, Partitioning of Trace Metals in a Macrotidal Estuary. Implications for Contaminant Transport Models. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 39, 45-58.
- Turner, A., Millward, G.E., Schuchardt, B., Schirmer, M. and Prange, A., **1992**, Trace Metal Distribution Coefficients in the Weser Estuary (Germany). *Cont. Shelf Res.*, 12(11), 1277-1292.
- Turner, A., Millward, G.E. and Tyler, A.O., **1994**, The Distribution and Chemical Composition of Particles in a Macrotidal Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 38, 1-17.
- Vale, C., **1990**, Temporal Variations of Particulate Metals in the Tagus River Estuary. *Sci. Total Environ.*, 97/98, 137-154.
- Vale, C., **1986**, Distribuição de Metais e Matéria Particulada em Suspensão no Sistema Estuarino do Tejo. Dissertação para Provas de Investigador Auxiliar, INIP, Lisboa, pp. 183.
- Vale, C. and Sundby, B., **1987**, Suspended Sediment Fluctuations in the Tagus Estuary on Semidiurnal and Fortnightly Time Scales. *Estuarine Coastal and Shelf Sci.*, 25, 495-508.
- Vale, C., Cortesão, C., Castro, O. and Ferreira, A.M., **1993**, Suspended Sediment Response to Pulses in River Flow and Semidiurnal and Fortnightly Tidal Variations in a Mesotidal Estuary. *Mar. Chem.*, 43, 21-31.
- Valenta, P., Duursma, E.K., Merks, A.G.A., Rützel, H. and Nürnberg, H.W., **1986**, Distribution of Cd, Pb and Cu between the Dissolved and Particulate Phase in the Eastern Scheldt and Western Scheldt Estuary. *Sci. Total Environ.*, 53, 41-76.
- Varney, M., **1992**, Mixed Reactions. *Nature*, 355, 122.
- Vicente, C.M., **1985**, Caracterização Hidráulica e Aluvionar da Ria de Aveiro. Utilização de Modelos Hidráulicos no Estudo de Problemas da Ria. In: *Jornadas da Ria de Aveiro*, Vol. III - Ordenamento da Ria de Aveiro, Câmara Municipal de Aveiro, 41-58.

- Vinhas, T. e Valença, M., **1991a**, Vigilância da Qualidade da Água na Ria de Aveiro (1990). Direcção Técnica, *Divisão de Química e Poluição*, Projecto QP 04 01 90, Relatório Final (rel. TF-QP-02/91), Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Vinhas, T. e Valença, M., **1991b**, Contaminantes - Ciclos de Maré no Largo do Laranjo (1990). Direcção Técnica, *Divisão de Química e Poluição*, Projecto QP 08 01 90, Relatório Técnico Final (rel. TF-QP-03/91), Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Vinhas, T. e Valença, M., **1990a**, Contaminantes - Ciclos de Maré no Largo do Laranjo. Direcção Técnica, *Divisão de Química e Poluição*, Projecto QP 08 01 90, Relatório Técnico Final (rel. TF-QP-01/90), Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Vinhas, T. e Valença, M., **1990b**, Vigilância da Qualidade da Água na Ria de Aveiro (1987-1989). Direcção Técnica, *Divisão de Química e Poluição*, Projecto QP 04 01 90, Relatório Final (rel. TF-QP-04/90), Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Vinhas, T., **1987a**, Vigilância da Qualidade da Água na Ria de Aveiro (1986). Direcção Técnica, *Divisão de Química e Poluição*, Projecto QP 02 01 86, Relatório Final (rel. TF-QP-03/87), Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Vinhas, T., **1987b**, Metais Pesados em Enguias e Sedimentos Colhidos na Ria de Aveiro (1986). *Divisão de Química e Poluição*, Núcleo de Metais Pesados, Projecto QP 02 01 86, POLAVEIRO, Relatório Técnico Final (rel. TF-QP-01/87), Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Vinhas, T., **1986**, Vigilância da Qualidade da Água na Ria de Aveiro (1984-1985). *Divisão de Química e Poluição*, Projecto QP 02 01 85, Relatório Final (rel. TF-QP-08/86), Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Vojak, P.W.L., Edwards, C. and Jones, M.V., **1985**, Evidence for Microbiological Manganese Oxidation in the River Tamar Estuary, South West England. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 20, 661-671.
- Weber, J., **1983**, Mercury, a Hazardous Waste Problem. *J. Environ. Health*, 45(6), 284-287.
- Welté, B., Bles, N. and Montiel, A., **1983**, Étude des Différents Méthodes de Spéciation des Métaux Lourds dans les Sediments. I. Étude Bibliographique. *Environ. Tech. Letters*, 4(2), 79-88.
- Welz, B., Melcher, M., Sinemus, H.W. and Maier, D., **1984**, Picotrace Determination of Mercury Using the Amalgamation Technique. *At. Spectrosc.*, 5(2), 37-42.
- Westall, J.C., **1987**, Adsorption Mechanisms in Aquatic Surface Chemistry. In: *Aquatic Surface Chemistry*. W. Stumm (Ed.), 3-32.
- Whalley, C. and Grant, A., **1994**, Assessment of the Phase Selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) Sequential Extraction Procedure for Metals in Sediment. *Anal. Chim. Acta*, 291, 287-295.

- WHO, 1976, *Environmental Health Criteria 1*. World Health Organisation, Geneva, pp. 131.
- Wigfield, D.C. and Perkins, S.L., 1985, Misbehaviour of Mercury(I) Ions in Cold-Vapour Atomic-Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 167, 419-424.
- Wilken, R.-D. and Hintelmann, H., 1991, Mercury and Methylmercury in Sediments and Suspended Particles from the River Elbe, North Germany. *Water, Air and Soil Pollut.*, 56, 427-437.
- Williams, P.J. leB., 1985, Analysis: Organic Matter. In: *Practical Estuarine Chemistry - A Handbook*, P.C. Head (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 160-200.
- Yeats, P.A. and Strain, P.M., 1990, The Oxidation of Manganese in Seawater: Rate Constants Based on Field Data. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 31, 11-24.