

# POLUIÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR MERCÚRIO EM RIO GRANDE: UMA DECORRÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO PASSIVA DOS SOLOS DA CIDADE?

Guilherme Castro da R. Quintana<sup>1</sup>; Brunno Tedesco<sup>2</sup> & Nicolai Mirlean<sup>3</sup>

## Resumo

O primeiro sinal de existência de poluição por mercúrio na zona estuarina da Laguna dos Patos foi percebido em 2001 com o resultado do estudo das consequências do derrame de ácido sulfúrico ocorrido durante o acidente do navio Bahamas em 1998 (Mirlean *et al.*, 2001). Entretanto não foi possível constatar a origem da poluição por mercúrio na cidade até o momento. Os níveis de poluição por mercúrio nos solos na cidade do Rio Grande são comparáveis aos dos grandes centros industriais dos EUA especializados na produção do feltro e outros tecidos. Até agora as águas subterrâneas da cidade não foram estudadas em termos de poluição e distribuição do mercúrio. No entanto, analisando os dados gerados neste trabalho é possível afirmar que em nenhuma estação amostral foi encontrada uma concentração superior à de 1µg/L (limite previsto na legislação CONAMA 369, de 2008 para água potável). Entretanto ainda não é possível afirmar que não existe risco de contaminação, visto que grande parte do mercúrio analisado encontra-se complexado, podendo estar na forma de metil-mercúrio.

## Abstract

The first sign of the existence of mercury pollution in the estuarine area of Patos's Lagoon was realized in 2001 with the result of the study of the consequences of sulfuric acid spill occurred during an accident involving the ship Bahamas in 1998 ( Mirlean et al . , 2001) . However it has not been possible to verify the origin of mercury pollution in the city so far. The levels of mercury pollution in soils in Rio Grande are comparable to large industrial centers of the U.S. specialize in the production of felt and other fabrics . So far the groundwater of the city have not been studied in terms of pollution and distribution of mercury . However , analyzing the data generated in this work it is clear that in any sample station none concentration higher than 1mg / L ( limit of the law CONAMA 369 , 2008 for drinking water ) was found . However it is not yet possible to state that there is no risk of contamination , since the most of the mercury analyzed is complexed and may be in the form of methylmercury.

---

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 8, Bairro Carreiros - Fone (53)3233.6500, Laboratório de Oceanografia Geológica

## Palavras chave: mercúrio, água subterrânea, cidade do Rio Grande

### Introdução

O primeiro sinal de existência de poluição por mercúrio na zona estuarina da Laguna dos Patos foi percebido em 2001 com o resultado do estudo das consequências do derrame de ácido sulfúrico, durante o acidente do navio Bahamas em 1998 (Mirlean *et al.*, 2001). A concentração de mercúrio nos sedimentos do estuário durante o acidente superou o valor de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Naquele tempo o ácido sulfúrico que derramou do navio foi considerado como a fonte de poluição de mercúrio. No entanto os cálculos de balanço de mercúrio no meio ambiente lagunar demonstraram que deveria existir uma outra fonte de mercúrio na região. Estudos posteriores realizados nos principais efluentes na cidade do Rio Grande demonstraram altas concentrações de mercúrio em efluentes domésticos, e de “runoff” (Mirlean *et al.*, 2003). Sendo assim, a causa de altas concentrações de mercúrio em efluentes não tinha uma explicação justificada. Continuando a investigação das fontes de poluição na cidade, foram encontradas altas concentrações de mercúrio de até  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$  no material particulado atmosférico, tal descoberta favorece a hipótese de que a fonte de mercúrio é de caráter não pontual e deve ocupar uma grande área. Recentemente estudos pilotos de distribuição de mercúrio em solos de Rio Grande revelaram a poluição dos mesmos pelo mercúrio de até  $13 \text{ mg kg}^{-1}$  (Conceição, 2005). Em alguns pontos a poluição por mercúrio atinge a profundidade de até 2.0 m (nível do lençol freático).

Trabalhos mais recentes revelaram que grande parte da cidade (acima de 30% do território) pode estar fortemente poluída por mercúrio (Fragomeni *et al.*, 2010). Foi demonstrado que o retrabalhamento dos solos da cidade durante atividades de construção e o revolvimento dos sedimentos estuarinos devido às atividades de dragagem podem influenciar no aparecimento de valores acima do limite permitido para o mercúrio nos sedimentos do canal de navegação do estuário da Lagoa dos Patos (Mirlean *et al.*, 2009).

O efeito negativo da poluição dos solos de Rio Grande pelo mercúrio foi registrado no aumento dos valores críticos do mercúrio em peixes da região (Niencheski *et al.*, 2001; Mirlean *et al.*, 2005). Foi verificado o efeito negativo da poluição por mercúrio nos solos de Rio Grande na saúde de mamíferos, demonstrando que a geofagia neste caso pode levar até a morte de animais (Muccillo-Baisch *et al.*, 2011).

Existem suspeitas de que a mais provável fonte da poluição por mercúrio está relacionada ao uso de compostos de nitrato de mercúrio no tratamento de tecidos. O nível de poluição por mercúrio

na cidade do Rio Grande é comparável aos grandes centros industriais dos EUA especializados na produção do feltro e outros tecidos.

O problema em Rio Grande pode ser ainda mais grave tomando em conta que a camada de solo poluída pode estar muito próxima ao lençol freático. Nada se sabe sobre a poluição de águas subterrâneas na cidade por mercúrio, nem sobre a capacidade do mercúrio migrar do solo para água. Por isso, neste trabalho se pretende estudar a contaminação das águas subterrâneas por esse metal.

### **1.1 características da região de estudo**

O município de Rio Grande-RS, com uma superfície de 3.338 km<sup>2</sup> e uma população aproximada de 200.000 habitantes, está localizado junto à desembocadura da Laguna dos Patos com o Oceano Atlântico.

Nesta área a laguna forma uma região estuarina de aproximadamente 900 km<sup>2</sup> de extensão. Ademais, o estuário é uma região de importância ambiental e econômica, uma vez que é lugar de reprodução e crescimento de espécies de exploração pesqueira.

Na região estuarina encontram-se instalados o porto de Rio Grande, associado a um importante complexo industrial, além dos assentamentos urbanos do município. A maior parte dos esgotos líquidos industriais e domésticos é descarregada no estuário.

A cidade de Rio Grande formou-se durante os últimos séculos em uma área previamente alagada, de maneira que a expansão da cidade só foi possível mediante a execução de aterramentos de diversas regiões. Hoje, estima-se que aproximadamente 30% do território urbano atual apresentam aterros artificiais.

### **1.2 contaminação dos solos superficiais na área urbana de Rio Grande**

Recentemente, um estudo detalhado da contaminação dos solos superficiais foi desenvolvido por Gripp, 2011. Nele, foi verificado que existe uma grande contaminação dos mesmos por mercúrio. Na figura 1 é possível observar as principais regiões afetadas. Aos centros de contaminação contornados por áreas menos contaminadas, dá-se o nome de anomalias de concentração. No mapa, observa-se grandes anomalias na região central da cidade (ocupada entre 1710 e 1834, ver Figura 2), representadas por concentrações maiores que 1600 mg.Kg-1, altas concentrações de mercúrio também foram encontradas nas proximidades do pórtico que marca a chegada da cidade (oeste do mapa), e numa região de aterro ao norte. As demais áreas mostram concentrações menores, que variam de 25 a 600 mg.Kg-1.

Os primeiros territórios ocupados na cidade se localizavam em torno do forte Jesus-Maria-José (que se localizava na atual Praça Sete de Setembro, no centro histórico da cidade). Mais tarde,

a partir de 1910, Rio Grande se expandiu para outras áreas e passou a desenvolver atividades ligadas principalmente ao setor têxtil. Nessa expansão várias áreas foram aterradas, (figura 3), e nestes aterros foram utilizados diversos materiais, entre eles escombros provenientes da região do centro histórico e também de cidades vizinhas, como Pelotas, possibilitando o possível espalhamento de solos contaminados por mercúrio para diversas regiões da cidade.

Figura 1 - Mapa das anomalias de mercúrio (imagem retirada do trabalho de Gripp, 2011).

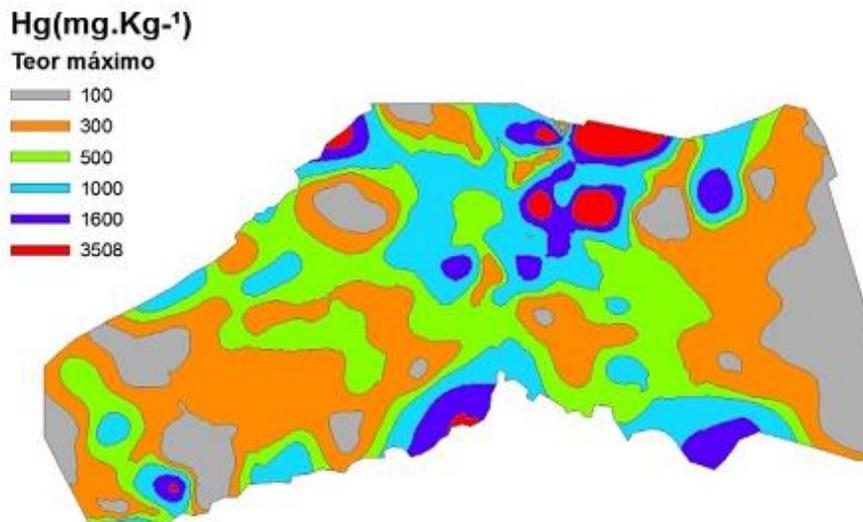


Figura 2 - Mapa ilustrativo da expansão da cidade do Rio Grande (imagem retirada do trabalho de Gripp, 2011).

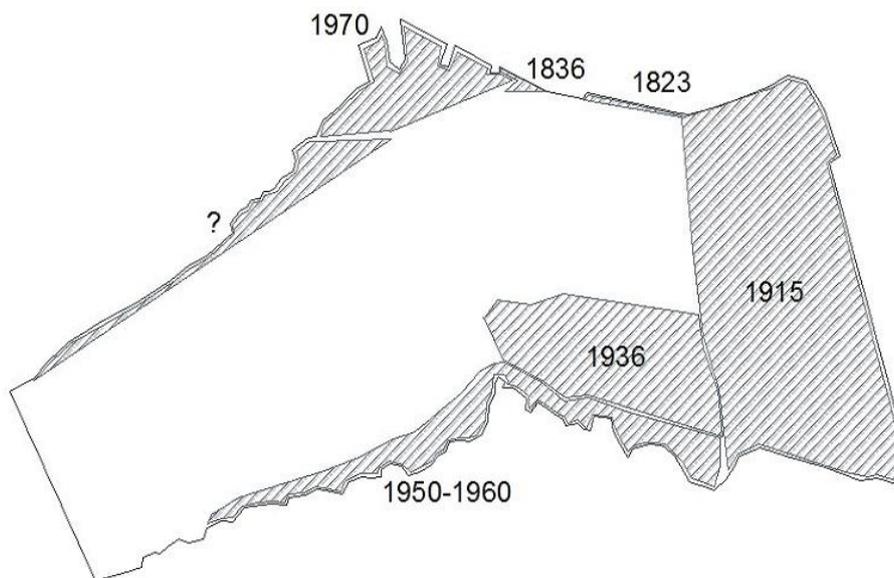
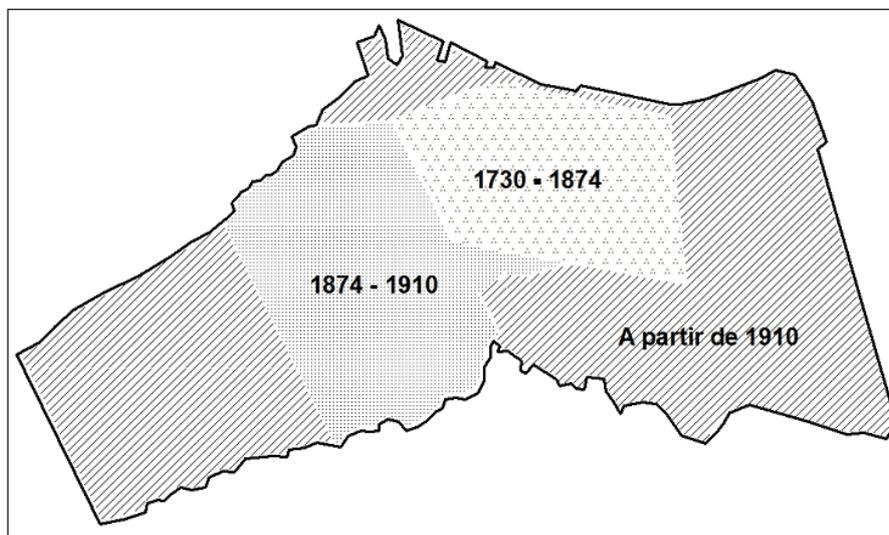


Figura 3 - Principais aterros realizados na área urbana de Rio Grande (imagem retirada de Gripp, 2011).



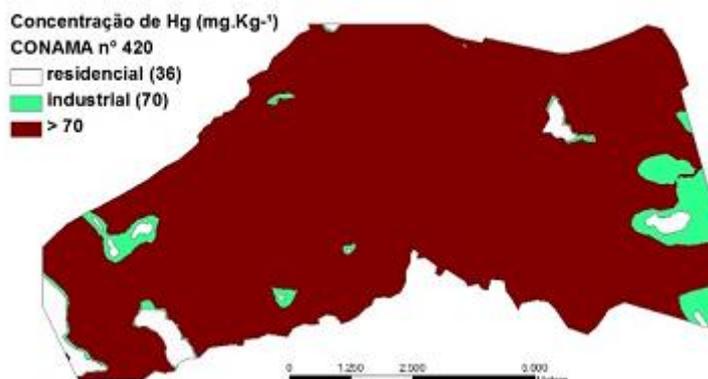
#### **1.4 distribuição do mercúrio nos solos superficiais de acordo com a resolução CONAMA n° 420, de 2009**

Atualmente no Brasil, a principal legislação vigente que trata critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas é a resolução do CONAMA n°420 de 2009.

No trabalho realizado por Gripp em 2011 a autora verificou a concentração de mercúrio nos solos superficiais e a comparou com os níveis previstos na resolução n° 420 do CONAMA. Os níveis usados nessa legislação são valores de referência de qualidade (RQ) e valores de investigação (VI), residencial, agrícola e industrial. O RQ é o valor mais baixo, seguido do VI residencial, os valores de investigação das zonas agrícola e industrial são mais elevados devido ao uso de elementos metálicos nessas atividades.

Foi verificado que no caso de Rio Grande os solos encontram-se bastante contaminados por mercúrio. Praticamente toda a área urbana da cidade apresenta valores superiores ao valor de investigação industrial, com exceção dos solos de algumas áreas próximas ao porto (leste do mapa) e no bairro Cidade Nova, a oeste, (ver figura 4).

Figura 4 - Relação das concentrações de mercúrio encontradas nos solos de Rio grande com os valores previstos na legislação do CONAMA n° 420



## 2. Objetivo

Identificar as possíveis anomalias do mercúrio nas águas subterrâneas na área urbana da cidade.

### 2.1. objetivo específico

Verificar se existe ligação entre a contaminação dos solos e as concentrações de mercúrio na água subterrânea.

## 3. Etapas de desenvolvimento e metodologia

Todo o material necessário para os procedimentos de amostragem, estocagem e analíticos foi lavado com solução de HNO<sub>3</sub> (5%) e enxaguado vigorosamente com água destilada.

### 3.1. localização da área de estudo

Os sítios de amostragens estão localizados dentro do perímetro urbano da cidade do Rio Grande, as estações controle (grifadas em azul) estão localizadas em regiões pouco influenciadas pelas atividades desenvolvidas na área urbana (Tabela 1).

**Tabela 1- Localização dos pontos amostrais para a coleta de água subterrânea e solos superficiais e sub-superficiais**

Estação	Localização	n° de amostras
1	Praça 7 de Setembro	1
2	Praça Xavier Ferreira	2

3	Praça Tamandaré	2
4	Grupo de escoteriros Almirante Abreu (sede)	1
5	Industrias Rheingantz (proximidades)	1
6	Academia Rio (Rua presidente Vargas)	1
7	Museu Oceanográfico	1
8	Antiga recicladora (Rheingantz)	1
9	Ilha dos Marinheiros	1
10	Distrito Industrial	2
11	Paleodunas (região do parque eólico)	2
	<b>Total</b>	<b>15</b>

### 3.2 amostragem e coleta de dados

A amostragem de solos foi realizada com o emprego de trado metálico inox, enquanto que as coletas de água subterrânea foram realizadas com a utilização de material de bombeamento livre de contaminação. As águas subterrâneas foram coletadas a partir de furos recém abertos para evitar perdas por volatilização.

As amostras de solo foram recolhidas à medida que os furos eram escavados com intervalos iguais de 10 cm até a camada do lençol freático. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas ao laboratório onde serão secas à temperatura do ambiente (atualmente as amostras de solo ainda estão estocas para, em serem submetidas a análise em breve).

As amostras de água subterrânea, de aproximadamente 1L, foram armazenadas em garrafas de vidro e transportadas para o laboratório para análise química.

### 3.3. tratamento das amostras

As amostras de solo, depois de secas em temperatura ambiente serão peneiradas através de malha de nylon 200 µm e mantidas em frascos fechados para tratamento e análises químicas. A extração do mercúrio de amostras de solos será realizada segundo Zyrin (1981).

As amostras de água subterrânea foram filtradas através de membrana de 0,45 micrometros e submetidas à análise química.

### 3.4 análises químicas

O método analítico de vapor a frio será utilizado para determinação de concentrações de mercúrio nas amostras de solo, com o uso de aparelho de absorção atômica acoplado com gerador de hidratos e “gold trap” HG3000 GBS.

Nas amostras de água, serão determinados o Hg livre e o Hg complexado com auxílio de aparelho TECRAN® modelo 2621, segunda a metodologia EPA 1631.

## 5. Resultados e Discussão

**Tabela 2 – Concentrações de mercúrio iônico e total nas águas subterrâneas coletadas**

<b>Água Subterrânea</b>		
<b>Estação</b>	<b>Hg iônico (µg/L)</b>	<b>Hg total (µg/L)</b>
Ilha dos Marinheiros	0,003	0,022
Parque Eólico 1	0,004	0,024
Parque Eólico 2	0,003	0,019
Área Industrial 1	0,003	0,020
Área Industrial 2	0,002	0,017
Cidade Nova	0,004	0,075
Hortaliças (Rheingantz)	0,003	0,043
Academia Rio (Rheingantz)	0,003	0,065
Praça Tamandaré 1	0,003	0,253
Praça Tamandaré 2	0,002	0,034
Praça 7 Set	0,017	0,092

Praça Xavier Ferreira 1	0,009	0,119
Praça Xavier Ferreira 2	0,003	0,148
Reciclagem (Rheinghantz)	0,003	0,007
Museu	0,004	0,164

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que em nenhuma estação amostral foi encontrada uma concentração superior à de  $1\mu\text{g/L}$  (limite previsto na legislação CONAMA 369, de 2008 para água potável). Entretanto, é notável a grande diferença existente entre as concentrações de mercúrio iônico e total para todas as amostras.

Esse resultado demonstra que a maior parte do mercúrio analisado está complexado à outro composto/elemento no ambiente. Branfireum et al., (1999) destacam que em ambientes pobres em oxigênio pode ocorrer a formação de metil-mercúrio, devido à atividade de bactérias sulfato-redutoras. Dessa forma é possível que parte bastante significativa do mercúrio encontrado esteja na forma de metil-mercúrio.

Os solos coletados ainda não foram analisados, o que impede, momentaneamente, a averiguação da migração de mercúrio do solo para a água.

## 6. Conclusão e recomendações

Diante das evidências apresentadas com relação à contaminação por mercúrio no estuário da Lagoa dos Patos e também na área urbana de Rio Grande fica claro que é necessário avançar ainda mais nos estudos deste metal na região. A cidade do Rio Grande, o estuário da Lagoa dos Patos, as águas do lençol freático e a saúde da vida selvagem e das pessoas estão todos relacionados e em caso de confirmação de risco por contaminação por mercúrio os tomadores de decisão do município devem tomar providências.

É necessário estudar a contaminação dos sedimentos mais profundos e das águas do lençol freático de diversas regiões da cidade para avaliar o risco a que estão sujeitas as pessoas que ingerem ou utilizam a água subterrânea para as suas atividades. Apesar das concentrações

encontradas nesse trabalho estarem abaixo do valor limite para água potável previsto em legislação ainda não é possível afirmar que não existe risco de contaminação, visto que grande parte do mercúrio analisado encontra-se complexado, podendo estar na forma de metil-mercúrio.

### **Referências bibliográficas**

BRANFIREUN, B. A., ROULET, N. T., KELL, C. A, RUDD, W. M. (1999). In situ sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments. *Global biogeochemical cycles*, v. 13, Nº 3, p. 743-750.

CONAMA, 2008. Resolução nº 396 Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. De 03 de abril de 2008. *Publicada no Dou de 07/04/08*. Conselho nacional do meio ambiente - CONAMA ministério do meio ambiente.

CONAMA, 2009. Resolução nº 420. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. De 28 de dezembro de 2009. *Publicada no Dou de 30/12/09*. Conselho nacional do meio ambiente - CONAMA ministério do meio ambiente.

CONCEIÇÃO, C. (2005). Metais pesados em aterros urbanos no município de Rio Grande–RS. Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 108p.

EPA. 2012. Disponível em <<http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/>> Acesso em Jun, 2012.

FRAGOMENI, L. P., ROISENBERG, A., MIRLEAN, N., 2010. Poluição por mercúrio em aterros urbanos do período colonial no extremo sul do Brasil. *Química Nova*, v.33, p.1631 - 1635.

GRIPP, M. L. 2011. Indicadores Geoquímicos de Desenvolvimento Urbano-industrial em uma Cidade Portuária – Rio Grande (RS) Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 68 p.

GOYER, R. A., 1996. Toxic effects of metals. In: KLAASSEN, C.D. Casarett and Doull's toxicology: *The basic science of poisons*. 5 ed. McMillan Publishing. Cap.23. New York.

HSDB – Hazardous Substances Data Bank., 2000, Mercury. In: TOMES CPS™ SYSTEM. *Toxicology, occupational medicine and environmental series*. Micromedex. Englewood.

MARTINS, S. F., 2006. Cidade do Rio Grande: Industrialização e urbanidade. 1º.ed. Rio Grande: FURG. v. 1. 245 p.

- MIRLEAN N., BARAJ B., NIENCHESKI L.F., BAISCH P. & ROBINSON D., (2001) The effect of accidental sulphuric acid leaking on metal distributions in estuarine sediment of Patos Lagoon. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1114-1117.
- MIRLEAN, N., ANDRUS, VLAD E., BAISCH, P., (2003) Mercury pollution sources in sediments of Patos lagoon estuary, southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, Oxford, v. 46, n. 3, p. 331-334.
- MIRLEAN, N., LARNED, S. T., NIKORA, V., KUTTER, V. T., (2005). Mercury in lake and lake fishes on a conservation-industry gradient in Brazil, *Chemosphere*, 78, 123-134.
- MIRLEAN, N., CALLIRI, L. J., BAISCH, P., LOITZENBAUER, E., SHUMILIN E., (2009). Urban activity and mercury contamination in estuarine and marine sediments (Southern Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment (Print)*. , v.157, p.583 - 590.
- MUCCILLO-BAISCH, A.L, MIRLEAN, N., CARRAZZONI, D., SOARES, M., GOULART, G., BAISCH, P., (2011). Health effects of ingestion of mercury-polluted urban soil: an animal experiment. *Environmental Geochemistry and Health*. , v.34, p.43 – 53
- NIENCHESKI, L. F., WINDOM, H. L., BARAJ, B., WELLS, D., SMITH, R., (2001). Mercury in fish from Patos and Mirim Lagoons, southern Brazil. *Mar.Pollut. Bull.* 42, 1403-1406.
- PERELMAN, A. I., (1990). *Geochemistry*. 2-nd ed. Moscow, High School.567 p.
- SAET, Y. E., (1989). *Environmental Geochemistry*. Moscow, Nedra. 564p.
- SOLOVOV, A. P., (1985). *Geochemical Methods in Ore Deposits Prospecting*. Moscow, Nedra. 235p.
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS T. R., (1972). *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada. 2ed. Ottawa: Bulletin 167, 311p.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1989, Mercury. Geneva. (*Environmental Health criteria 86*)
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1991, Inorganic mercury. Geneva. (*Environmental Health criteria 118*)
- ZYRIN, NG. (1981). *Analytical methods on Mercury determination in water, soil, sediments and biota*. Moscow, Hydrometeo.135 p.