

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E  
GEOLÓGICA**

**MERCÚRIO EM MATERIAIS DE ATERROS E  
SEDIMENTOS NA PARTE URBANIZADA DA  
BEIRA DO SACO DA MANGUEIRA (Rio Grande,  
RS)**

**NADJA BERENICE DIAS DA COSTA**

Dissertação apresentada como requisito  
parcial para obtenção do título de mestre  
em Oceanografia Física, Química e  
Geológica

Orientador: Prof. Dr. Nicolai Mirlean  
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo R. Baisch

**RIO GRANDE**  
Agosto de 2007

“Nada realizaríamos se esperássemos até fazê-lo com tanta perfeição que ninguém lhe achasse defeito”.

**John Henry Newman**

## AGRADECIMENTOS.

*Agradeço primeiro a DEUS que me deu força nesta caminhada.*

*Agradeço a minha mãe, esta grande mulher, que soube se doar totalmente e me ensinou o caminho a seguir e ao meu pai, que nunca mediu esforços, pois sabia o quanto era importante estudar. Embora não estejam mais aqui, estão presentes em todos os momentos da minha vida.*

*Agradeço ao meu marido e minhas filhas pela compreensão por tantos momentos ausentes.*

*Ao meu orientador Prof. Dr. Nicolai Mirlean, a quem tanto admiro e respeito. Obrigada pela paciência e dedicação.*

*Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Baisch pela oportunidade a mim oferecida.*

*À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria Isabel Machado pelo apoio nos momentos difíceis.*

*Ao Prof. Dr. Edinei Koester por aceitar fazer parte da banca.*

*Ao Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho pelo apoio e ajuda.*

*A todos os meus professores do programa: Osmar, Lauro, Luiz Felipe, Gilberto, Márcio, Mônica, Maria da Graça, José Muelbert, Nísia.*

*A todos os professores do DGEQ, este departamento é especial.*

*Ao coordenador do programa João Sarkis que sempre soube nos orientar nas dificuldades.*

*Aos meus amigos do Laboratório de Oceanografia Geológica: Iolanda, Regina e a incansável Lutinha.*

*Ao Clabisnei e ao Manoel por tanta amizade e solicitude.*

*Especialmente às queridas Glória e Neuza, do Laboratório de Sedimentos, pois além de toda a ajuda nas análises, foram tão amigas. Sentirei muita saudade!*

*À mimosa Núbia pelo apoio e aquele cafezinho salvador nas horas de cansaço.*

*Aos colegas Lice, Vinícius, Nela, Francine, Allan, especialmente ao Cristian, Hidvanil, Maicon e Everton pela ajuda na coleta das amostras.*

*À inesquecível turma de 2005 que sempre foi unida e dividiu as dificuldades.*

## RESUMO

O presente estudo foi realizado na enseada do Saco da Mangueira, inserida na área urbana do município de Rio Grande, de suma importância do ponto de vista ambiental, econômico, cultural e de lazer que vem sendo progressivamente degradada em função da expansão urbana e industrial, principalmente a partir da década de 70. É um dos ecossistemas atingidos pelo processo de crescimento urbano sem restrição, fiscalização e planejamento adequado. Entre os impactos negativos estão os aterros das margens para empreendimentos imobiliários de empresas, indústrias e de favelas. Acrescenta-se a isto o lançamento de dejetos industriais e domésticos e disposição inadequada de resíduos sólidos. Teve como objetivo principal caracterizar a distribuição do Hg nos materiais dos aterros urbanos próximos ao Saco da Mangueira, visando avaliar a migração deste metal no sistema aquático. Para isso foram realizadas análises de Hg total, utilizando o sistema de vapor frio, acoplado a AAS GBS 932AA, em 22 amostras de material de aterro e 21 amostras de sedimento. Os materiais de aterros foram investigados nos intervalos de 0 - 5 e 5 - 20cm. Concluiu-se que todos os materiais de aterros estudados estavam contaminados por Hg sendo que no intervalo de 5 - 20cm foi encontrado a maior concentração em média de Hg ( $1,33\text{mg kg}^{-1}$ ). Foram selecionados cinco pontos para serem perfurados até o aquífero e analisados. Nestas amostras, observou-se, na maioria dos pontos, um pico na concentração do Hg nas camadas de material de aterro localizadas entre 20 – 60cm. Os sedimentos apresentaram variação na concentração do Hg total de 0,09 a  $0,64\text{mg kg}^{-1}$ , sendo que os maiores valores foram localizados nos pontos coletados na Coroa do Boi o que pode estar relacionado com descargas de efluentes domésticos e industriais nesta enseada. Não foi revelada a relação geográfica direta entre os locais de contaminação dos materiais de aterros por Hg e sedimentos próximos da beira do

Saco da Mangueira. A extração não-sequencial do Hg demonstrou que o Hg está mais disponível nas amostras de solos do que nas amostras de sedimento, sendo que a fração trocável de Hg, prevaleceu.

Palavras-chave: mercúrio, materiais de aterros, sedimento, contaminação

## ABSTRACT

The present study was realized in the embayment of the Saco da Mangueira, inserted in the urban area of Rio Grande. This area is important from the point of view of an environment, economy, and leisure has been degraded progressively in function of the urban and industrial expansion, mainly starting from the decade of 70's. It is one of the local ecosystems subjected to the urban growth without restriction, fiscal control and appropriate planning. Among the negative there are the embankments of the margins for companies and industries constructions and uncontrolled settlements. It also is used for inadequate dumping of solid industrial and domestic residues. The main objective of the current study was to characterize mercury distribution in coastal materials of the embankments and near shore sediments with the emphasize to evaluate the relocation of this metal in the aquatic system. The analyses of total Hg were realized in 22 material embankment samples and 21 sediment samples, using the system of cold vapor. The materials embankments were sampled in the intervals of 0-5 and 5-20cm. It was found that the materials embankments at all studied points were contaminated by Hg and the largest value of average concentration of Hg ( $1,33\text{mg kg}^{-1}$ ) was found in soil interval of 5-20cm. In five selected points the material embankment drilling was performed. It was observed that in most of the points, a pick of Hg concentration is located in interval of 20 - 60 cm. Mercury concentration in studied sediments varied from 0,09 to  $0,64\text{mg kg}^{-1}$ , and the largest values were found in the "Coroa do Boi", what can be related to discharges of domestic and industrial effluents in this embayment. No geographical relationship between the concentration of total Hg in materials embankments and in sediments of Saco de Mangueira was found. The non-sequential extraction of Hg testified that Hg was more labil in the samples of

materials embankments than in the sediment samples, and the exchangeable fraction of Hg prevailed.

KEYWORDS: mercury, manmade land, sediment, contamination

## ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO _____	14
1.1. Aspectos químicos e geoquímicos do mercúrio _____	14
1.2. Especiação do mercúrio em diferentes componentes do meio ambiente _____	18
1.2.1. Solo _____	18
1.2.2. Águas superficiais aeróbicas _____	20
1.2.3. Águas anaeróbicas e sedimentos _____	21
1.2.3.1. A metilação do mercúrio inorgânico _____	23
1.2.4. Bioindicadores de contaminação pelo mercúrio _____	24
1.3. Contaminação do meio ambiente por mercúrio _____	25
1.3.1. Contaminação de ecossistemas terrestres _____	26
1.3.2. Contaminação da atmosfera _____	28
1.3.3. Contaminação dos ecossistemas aquáticos _____	29
1.4. Casos selecionados de poluição por mercúrio no mundo _____	32
1.5. Estudos ambientais do mercúrio no Brasil _____	38
1.6. Estudos ambientais do mercúrio no Rio Grande do Sul _____	42
1.7. Estudos ambientais do mercúrio na cidade de Rio Grande _____	44
1.8. Justificativa _____	50
1.9. Objetivos de estudo _____	52
1.9.1. Objetivo geral _____	52
1.9.2. Objetivos específicos _____	52
2. ÁREA DE ESTUDO _____	53
2.1. Localização da cidade de Rio Grande _____	53
2.2. Aspectos físicos e geográficos da cidade de Rio Grande _____	54
2.2.1. Hidrografia _____	55
2.2.2. Solos _____	55
2.2.3. Clima _____	58
2.3. Aspectos ecológicos _____	59
2.4. Aspectos socioeconômicos e desenvolvimento da cidade de Rio Grande _____	60
2.5. O estuário da Laguna dos Patos _____	64
2.6. O Saco da Mangueira _____	65
2.6.1. Solos _____	67
2.7. Coroa do Boi _____	68
3. MATERIAIS E MÉTODOS _____	69
3.1. Amostragem _____	69
3.1.1. Amostragem de materiais de aterros _____	69
3.1.1.1. Características dos pontos de materiais de aterros amostrados _____	70
3.1.2. Amostragem de sedimentos _____	72
3.1.3. Amostragem de testemunhos de materiais de aterros _____	73
3.1.4. Amostragem do sedimento das valetas _____	75
3.1.5. Escolha das amostras para submeter ao tratamento de extração não-sequencial _____	76
3.2. Tratamento prévio das amostras _____	77
3.2.1. Materiais de aterros _____	77
3.2.2. Sedimentos de fundo do Saco da Mangueira e sedimento das valetas _____	77
3.3. Procedimentos analíticos _____	78
3.3.1. Extração de mercúrio total no material de aterro e no sedimento _____	78
3.3.2. Análise do carbono orgânico total (COT) _____	79
3.3.3. Extração não-sequencial do mercúrio _____	79
3.3.4. Análise granulométrica _____	80
3.4. Procedimentos instrumentais _____	80
3.5. Método de tratamento de dados _____	81
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	82
4.1. Distribuição de mercúrio nos materiais de aterros ao longo da beira do Saco da Mangueira _____	82

4.2. Distribuição do mercúrio ao longo do perfil de material de aterro	88
4.2.1. Distribuição do mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 3SO	89
4.2.2. Distribuição do mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 7SO	90
4.2.3. Distribuição do mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 9SO	92
4.2.4. Distribuição do mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 11SO	93
4.2.5. Distribuição do mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 22SO	95
4.3. Caracterização granulométrica dos materiais de aterros na beira do Saco da Mangueira	97
4.4. Distribuição de mercúrio nos sedimentos superficiais do Saco da Mangueira	99
4.5. Comparação entre a distribuição de Hg no material de aterro e no sedimento	102
4.6. Composição granulométrica dos sedimentos do Saco da Mangueira	105
4.7. Distribuição de mercúrio no material coletado nas valetas que desembocam no Saco da Mangueira	105
4.8. Especificação do mercúrio em amostras de material de aterro e de sedimento	107
4.8.1. Extração não-sequencial do mercúrio	107
5. CONCLUSÕES	112
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Página</b>
1 - Exemplos de algumas atividades industriais e possíveis metais a elas correlacionados como causa de contaminação ambiental (Fonte: Schianetz, 1999)_____	17
2 – Pontos de coleta, tipo de impacto e características dos materiais de aterros da beira do Saco da Mangueira_____	71
3 – Pontos de coleta dos sedimentos do Saco da Mangueira_____	73
4 – Pontos selecionados para perfuração do material de aterro_____	74
5 – Pontos de coleta do sedimento das valetas (VA)_____	75
6 – Endereços de amostras selecionadas para extração química não-sequencial_____	76
7 – Concentração de Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e COT (%) no intervalo 0 – 5cm de material de aterro_____	82
8 – Concentração de Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e COT (%) no intervalo 5 – 20cm de material de aterro _____	83
9 – Relação entre a concentração de Hg total, os pontos estudados e o tipo de impacto no material de aterro_____	88
10 – Pontos selecionados para perfuração do material de aterro e a média da concentração de Hg nos intervalos (0 - 5 e 5 -20 cm)_____	89
11 – Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 3SO_____	89
12 - Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 7SO_____	91
13 - Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 9SO_____	92
14 - Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 11SO_____	94
15 - Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 22SO_____	95
16 - Composição granulométrica dos materiais de aterros na beira do Saco da Mangueira (Pontos 7SO e 11SO)_____	97
17 – Maior concentração de Hg observada e a profundidade do material de aterro na qual foi encontrada_____	98
18 – Distribuição de mercúrio e carbono orgânico no sedimento do Saco da Mangueira_____	100
19 – Composição granulométrica dos sedimentos de fundo do Saco da Mangueira_____	105
20 – Comparativo da concentração de Hg no material coletado nas valetas e a concentração de Hg no intervalo de 0 - 5 cm e 5 - 20 cm do material de aterro no mesmo ponto_____	107
21 – Pontos selecionados do sedimento e do material de aterro para extração química não-sequencial e a concentração de Hg no sedimento e nos intervalos de 0 – 5 e 5 – 20 cm _____	108
22 – Mercúrio total e extraído nos pontos selecionados_____	109
23 – Teor de Hg extraído nas três frações em relação ao total de Hg extraído pela extração não-sequencial_____	110

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1 – Localização geográfica da cidade de Rio Grande (fonte: CAVALCANTE, 2002)	54
2 – Mapa de solos simplificado de Rio Grande, RS (fonte:TAGLIANI, 1997)	57
3 – Área de estudo (fonte: BAUMGARTEN et al. 1998)	66
4 – Mapa dos pontos da coleta do solo no intervalo de 0 - 5 e 5 - 20cm	68
5 – Coleta de amostra de solo	71
6 – Mapa dos pontos da coleta dos sedimentos	71
7 – Coleta de sedimentos	72
8 – Mapa da localização dos pontos dos testemunhos dos solos	74
9 – Perfuração do solo	74
10 – Mapa da localização das valetas	76
11 – Reator termo-cinético (“Cold Finger”)	79
12 – Distribuição de COT versus concentração de Hg em solos (0 - 5 cm)	84
13 – Distribuição de COT versus concentração de Hg em solos (5 - 20 cm)	85
14 – Concentração de Hg nos solos na beira do Saco da Mangueira nos intervalos (0 - 5cm e 5 - 20cm)	86
15 – Distribuição de Hg e COT ao longo do perfil do solo da perfuração do ponto 3SO	89
16 – Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do solo da perfuração do ponto 7SO	90
17 – Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do solo da perfuração do ponto 9SO	91
18 – Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do solo da perfuração do ponto 11SO	92
19 – Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do solo da perfuração do ponto 22SO	94
20 – Distribuição de mercúrio nos sedimentos do Saco da Mangueira	99
21 – Distribuição do COT nos sedimentos do Saco da Mangueira	100
22 – Relação entre a concentração de Hg no solo superficial e no sedimento do Saco da Mangueira	102

## SÍMBOLOS E UNIDADES

SO	solo
SE	sedimento
VA	valeta
Hg	mercúrio
Cl	cloro
S	enxofre
O	oxigênio
Zn	zinco
Cr	cromo
Pb	chumbo
Sb	antimônio
As	arsênio
Cu	cobre
Ni	níquel
Se	selênio
°C	grau Celsius
mmHg	milímetro de mercúrio
pH	potencial hidrogeniônico
ha	hectare
cm	centímetro
km <sup>2</sup>	quilometro quadrado
mg kg <sup>-1</sup>	miligrama por kilograma
g/m <sup>2</sup> /ano	grama por metro quadrado por ano
ng/m <sup>3</sup>	nanograma por metro cúbico
g/m <sup>3</sup>	grama por metro cúbico
μm	micrômetro
ng g <sup>-1</sup>	nanograma por grama
p.s	peso seco
g g <sup>-1</sup>	grama por grama
ng L <sup>-1</sup>	nanograma por litro
kg/ano	quilograma por ano
ppb	parte por bilhão
km <sup>2</sup>	quilômetro quadrado

mg g <sup>-1</sup>	miligrama por grama
mm	milímetro
nm	nanômetro
ppm	parte por milhão
t	tonelada
t / ano	tonelada por ano
SPM	material particulado em suspensão
COT	carbono orgânico total
L/s	litro por segundo
mL	mililitro
mol/L	mol por litro
DPR	desvio padrão relativo
AAS GBS 932AA	espectrômetro de absorção atômica

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Aspectos químicos e geoquímicos do mercúrio.

O mercúrio é o único metal que se apresenta no estado líquido em temperatura ambiente e a 0°C. Elemento químico de número atômico 80 tem símbolo Hg. Encontra-se no grupo II B da tabela periódica de classificação dos elementos. O mercúrio é volátil. Mesmo a frio, emite vapores. Sua pressão de vapor à temperatura normal (0,03 mmHg a 16°C; 0,002 mmHg a 25°C; 0,23 mmHg a 40°C) é suficiente para emitir concentrações de seus vapores nas temperaturas comuns encontradas nos ambientes( interno ou externos ), que são perigosas, sob a maioria das condições climáticas( HSDB,2000 ). Além de seu estado elementar (mercúrio metálico), pode existir em duas formas oxidadas: 1<sup>+</sup> (íon mercurioso, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>) e 2<sup>+</sup> (íon mercúrico, Hg<sup>2+</sup>) que, por sua vez, formam diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Entre seus sais, podemos citar o cloreto de mercúrio (HgCl<sub>2</sub>) muito tóxico; cloreto mercurioso (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ocasionalmente usado na medicina e sulfeto de mercúrio (HgS) usado como pigmento em tintas (HSDB, 2000).

Os compostos derivados de mercúrio II e correspondentes ao óxido mercúrico (HgO), são mais numerosos que os compostos derivados do mercúrio I e correspondem ao óxido mercurioso (Hg<sub>2</sub>O) (OMS, 1978).

As diferentes formas do mercúrio são designadas por “espécies”, o que é conhecido como especiação. Os grupos mais importantes do mercúrio são: mercúrio elementar, mercúrio inorgânico e mercúrio orgânico (UNEP, 2002).

A divisão dos compostos mercuriais, a partir das seguintes especiações (WHO, 1991) são:

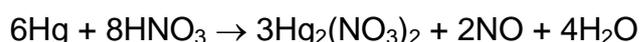
- voláteis: mercúrio elementar (Hg<sup>0</sup>), que é a forma mais volátil dos compostos mercuriais e dimetilmercúrio (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg, que também pode se volatilizar;

- espécies reativas particuladas solúveis em água:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^-$ ,  $\text{HgX}_4^{2-}$  (em que  $X = \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ ),  $\text{HgO}$  em partículas aerossóis e complexos de  $\text{Hg}^{2+}$  com ácidos orgânicos;
- espécies não reativas:  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  e outros compostos organomercuriais,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgS}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  ligado ao enxofre em fragmentos de matéria húmica.

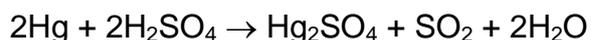
Além dos compostos inorgânicos, o mercúrio II forma os compostos organometálicos, que se caracterizam pela união do Hg a um ou dois átomos de carbono, por meio de ligação covalente, para formar moléculas do tipo R-Hg-X e R-Hg-R', nas quais R e R' são grupos orgânicos. O primeiro tipo é mais numeroso, sendo R representado por um radical alquil, aril ou alcoxilalquil e X, por um ânion dissociável, orgânico ou inorgânico. Se este ânion X for nitrato ou sulfato, o componente organomercurial tende a se comportar como um sal, apresentando considerável solubilidade em água, o que não acontece com aqueles compostos em que o ânion X é um cloreto, que é mais solúvel em solventes orgânicos.

Os organomercuriais ligados aos grupamentos alquila de cadeia curta, em que o mercúrio se une aos grupos metila, etila e propila, são os que causam maior preocupação do ponto de vista toxicológico (WHO, 1989).

O mercúrio metálico não é atacado pelos ácidos clorídricos ou sulfúricos diluídos, mas reage facilmente com o ácido nítrico. O excesso de mercúrio e o ácido nítrico diluído originam, a frio, o nitrato mercurioso, enquanto o excesso de ácido concentrado e a quente produz o nitrato mercúrico:



Com o ácido sulfúrico concentrado e a quente, o mercúrio forma sulfato mercurioso ou mercúrico, dependendo do excesso do metal ou do ácido:



O metal, ao reagir com ácido nítrico ou ácido sulfúrico a quente e com soluções de amônia, forma uma base de Millon:  $\text{Hg}_2\text{NOH}$ .

Quanto à solubilidade em água, aumenta na seguinte ordem: mercúrio elementar < cloreto mercurioso < cloreto de metilmercúrio e cloreto mercúrico.

O mercúrio raramente é encontrado como elemento livre na natureza. Encontra-se amplamente distribuído por toda a crosta terrestre, em baixas concentrações. É encontrado em todos os tipos de rochas (CLAYTON et al., 1982). No sulfeto de mercúrio, o cinábrio é o minério de mercúrio mais difundido na natureza. Seus importantes depósitos localizam-se em Almadén, na Espanha, Monte Amiata, na Itália, Idrija, na antiga Iugoslávia e, em menores quantidades, nos Estados Unidos, Canadá, México, Peru, China, Japão, Filipinas, Rússia, Turquia, Hungria, Irlanda e Alemanha (FISHBEIN, 1971; VEGA, 1985; BIESTER et al., 1999).

Suas fontes naturais mais significativas são a desgaseificação natural da crosta terrestre, as emissões vulcânicas e a evaporação de corpos aquáticos (WHO, 1991). Sendo a primeira, considerada como a principal fonte de mercúrio para o ambiente, segundo um grupo de especialistas da FAO (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), em 1972, devido ao fato deste processo ser capaz de lançar de 25 mil a 150 mil toneladas/ano de Hg (WHO, 1976; GOLDWATER et al., 1977; NRCC, 1979; OMS, 1978;). A maioria do Hg produzido é perdido. Por exemplo, metade da produção anual de 9 mil toneladas verificada em 1978, se perdeu no mar, no solo e na atmosfera (OMS, 1978), valor este acrescido de 20 mil toneladas por ano, oriundas de atividade antropogênica, como utilização de combustível fóssil e emissão decorrente de atividades industriais. Destas atividades,

55% do aporte total de mercúrio é proveniente das indústrias de cloro-álcali, de equipamentos elétricos e de pinturas à base de mercuriais (WHO,1989). Também é importante, do ponto de vista ecológico, considerar a ocorrência natural do mercúrio nos combustíveis fósseis, pois estes, principalmente o petróleo, tendem a ser uma das causas mais significativas da contaminação ambiental, principalmente do ar, o que, mais tarde leva à contaminação do solo e água (QUEIROZ,1995).

As principais indústrias que emitem Hg para o meio ambiente estão presentes na tabela 1.

**Tabela 1 - Exemplos de algumas atividades industriais e possíveis metais a elas correlacionados como causa de contaminação ambiental (Fonte: baseada em SCHIANETZ, 1999)**

<b>Atividades</b>	<b>Metais</b>
Fabricação de baterias/acumuladores	Sb, As, Pb, Cr, Cu, Ni, Hg, Se, Zn
Fabricação de adubos comerciais	Sb, As, Be, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg
Fabricação de tintas e vernizes	Sb, As, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Se, Zn
Fabricação de munição e explosivos	Sb, As, Pb, Cr, Cu, Hg
Fabricação de agrotóxicos/pesticidas	As, Pb, Cu, Hg, Se, Zn
Mineração de metais não-ferrosos	Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn
Produção de ferro e aço	As, Pb, Cr, Ni, Hg, Zn
Fundição de metais não-ferrosos	Sb, As, Be, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg
Refinamento de metais não-ferrosos	Sb, As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn
Fundição de metais ferrosos	Sb, As, Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Zn
Fabricação e processamento de papel, papelão e produtos têxteis	Sb, As, Pb, Cr, Cu, Hg, Zn
Produção e beneficiamento do couro	As, Cr, Hg

Um aumento significativo da deposição de mercúrio e dos riscos ambientais criou uma "reserva global" de mercúrio no ambiente, que circula entre o ar, a água, os sedimentos, o solo e os organismos vivos, parte da qual está continuamente a ser mobilizada, depositada e remobilizada.

## **1.2 – Especificação do mercúrio em diferentes componentes do meio ambiente.**

### **1.2.1 - Solo.**

O solo é importante para o ciclo do Hg. Primeiro, por ser um geoquímico isolador, ou seja, está entre a litosfera e a atmosfera e assim, o Hg é freqüentemente, acumulado nessa unidade. Segundo, é no solo que se encontra o mercúrio antropogênico (90 – 95%) liberado para a atmosfera desde tempos remotos (TRAVNIKOV e RYABOSHAPKO, 2002). Apesar de parte do mercúrio no solo estar na forma elementar, a maior quantidade está como compostos orgânicos de mercúrio (SHUSTER, 1991) não voláteis e só quando estes são transformados em Hg<sup>0</sup>, ou metilados, podem volatilizar para a atmosfera.

De acordo com TRAVNIKOV e RYABOSHAPKO (2002), na estrutura do solo podem se distinguir três zonas horizontais (A, B e C), com diferentes concentrações de carbono. Segundo TRAVNIKOV e RYABOSHAPKO (2002), é no horizonte superior que está a maior concentração de Hg, pois essa camada é abundante em carbono.

O solo é um sistema complexo, multicompartimentado e dinâmico composto por três fases fundamentais: a fase sólida (formada por minerais e matéria orgânica); a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo). Na íntima relação que compõe todas estas fases pode-se encontrar o Hg, assim como outros metais pesados, distribuído de diversas maneiras no solo (SPARKS, 1995):

- a) na forma de íon dissolvido na solução do solo;
- b) na forma de íon adsorvido às cargas negativas da fase sólida do solo (de origem orgânica ou inorgânica), podendo ser trocado por outros íons da solução do solo;
- c) na forma de íon mais fortemente ligado aos sítios de troca (adsorção específica);
- d) formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organominerais;

- e) ocluso em óxidos de ferro, alumínio ou outros sais insolúveis;
- f) incorporado aos microorganismos e seus resíduos biológicos;
- g) incorporado à rede cristalina de minerais silicatados, primários ou secundários.

O Hg na forma, dissolvido na solução do solo, ou na forma trocável, adsorvido eletrostaticamente às cargas do solo, apresenta grande potencial de poluição ambiental e está prontamente disponível às plantas e microorganismos. O metal adsorvido covalentemente a sítios específicos, onde a reação envolve alta energia de ligação, tem a liberação muito mais limitada que na forma trocável. O metal precipitado, ocluso e formando quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica não está disponível, mas pode passar para a solução do solo pela mineralização dos ligantes orgânicos ou por mudanças drásticas do potencial hidrogeniônico ou do potencial redox. Os metais que fazem parte da rede cristalina de silicatos não são disponíveis. Essa distribuição das espécies químicas deve sempre ser levada em conta na avaliação da biodisponibilidade e do potencial de contaminação do ambiente por esses metais (ALLOWAY, 1993).

As condições do solo são favoráveis à formação de compostos inorgânicos do  $\text{Hg}^{2+}$  que pode originar complexos com ânions orgânicos; que têm movimento limitado no solo.

A maior parte do mercúrio presente no solo está fixada à matéria orgânica, especialmente ao material húmico, podendo sofrer processos de eluição (UNEP, 2002). Por esse motivo, o tempo de retenção do mercúrio no solo é longo, o que pode ocasionar seu lançamento para a superfície das águas e para outros meios, por longos períodos (UNEP, 2002).

### 1.2.2 – Águas superficiais aeróbicas

Nas águas, em aerobiose, a distribuição do mercúrio dissolvido varia de acordo com a profundidade da coluna d'água e com a época do ano. Este mercúrio dissolvido se encontra nas formas de  $\text{Hg}^0$ , que é volátil, mas pouco reativo e em espécies de mercúrio bivalentes (complexadas) e orgânicas, principalmente metilmercúrio e dimetilmercúrio. A concentração de  $\text{Hg}^0$  é alta, próxima à interface ar-água, enquanto a concentração total de mercúrio inorgânico e metilmercúrio é alta próximo ao sedimento (MOREL et al., 1998).

A presença de  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$  em água aeróbica e anaeróbica pode levar à geração do íon mercuroso, que só é estável em água sob a forma de  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Na superfície da água, o mercúrio também pode se complexar com formas de enxofre ( $\text{S}^-$  e  $\text{HS}^-$ ) e se ligar a ácidos húmicos que, através dessa ligação com carbono orgânico dissolvido, pode ser mobilizado e transportado (MOREL et al., 1998).

Embora a toxicidade de determinados metais para a vida aquática seja conhecida desde o século XVIII, apenas na década de 70 é que foi comprovada a existência de uma relação entre a toxicidade e a fração livre de metal em meio aquoso (POMPEI et al., 1999). No caso do mercúrio, as diferentes formas em que este metal pode se apresentar é que determinam sua toxicidade, sendo assim a sua especiação é de grande importância em estudos ecotoxicológicos. Um metal fortemente complexado pode não ser biodisponível e, conseqüentemente, não apresenta toxicidade. Dessa forma, conclui-se que a concentração total de mercúrio não reflete sua real toxicidade, uma vez que os complexos lábeis, assim como o íon  $\text{Hg}^{2+}$ , são muito tóxicos é de grande importância quantificar estas espécies (POMPEI et al., 1999).

Métodos de especiação química de metais pesados utilizam soluções químicas, chamadas de extratores, que atuam modificando as propriedades que

influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente.

Basicamente existem três tipos de extratores químicos: ácidos, quelantes e salinos. Ainda existem alguns extratores que são combinados, tendo em sua composição dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores.

O princípio da extração com as soluções ácidas baseia-se na dissolução dos minerais de argilas, o que dificulta a definição das formas extraídas (RIBEIRO FILHO, 2003). As soluções diluídas de ácidos fortes (EMBRAPA, 1999) removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos.

Os agentes quelantes combinam-se com o íon metálico em solução, formando complexos solúveis e diminuindo sua atividade iônica na solução do solo. Conseqüentemente, os íons se desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para restabelecer o equilíbrio das formas iônicas na solução. Os quelantes são usados para extrair maiores quantidades dos teores lábeis dos metais, porém sem dissolver as formas não lábeis. Já as soluções salinas extraem preferencialmente os metais dos sítios de troca iônica do solo, além dos metais existentes na solução (ABREU et al., 2002).

### **1.2.3 – Águas anaeróbicas e sedimentos.**

Sedimentos consistem de diferentes compostos químicos como carbonato, óxidos de ferro e manganês, ácidos húmicos e fúlvicos e argilo-minerais, que se comportam como reservatórios de metais traço dentro do ambiente. Neste caso, a mobilidade de metais traço depende das formas químicas específicas e do modo como se ligam aos sedimentos (ARIZA et al. 2000).

A alta afinidade do íon mercúrio por sulfeto, controla a química do mercúrio em águas anóxicas e em sedimentos. A especiação do mercúrio II dissolvido em águas sulfídricas é dominada pelos complexos sulfeto e bissulfeto. As duas formas de sulfeto de mercúrio sólido, o metacínábrio (forma preta) que evolui para a forma vermelha, o cinábrio, têm solubilidade muito baixa em água. A espécie particulada do mercúrio que se encontra nos sedimentos e que controla a solubilidade do Hg(II) em águas anóxicas, é o sulfeto de mercúrio. O complexo sulfeto mais importante do metilmercúrio é o  $\text{CH}_3\text{HgS}^-$  (MOREL et al., 1998).

Os metais pesados associados aos sedimentos são comumente classificados como residuais e não-residuais (CLARK, 1997). Os metais residuais são definidos como aqueles que fazem parte da matriz silicatada do sedimento e que se encontram principalmente na estrutura cristalina dos minerais. Já os metais traços não-residuais não fazem parte da matriz silicatada e são incorporados aos sedimentos por processos tais como adsorção, precipitação e complexação com substâncias orgânicas e inorgânicas.

A fase não-residual dos metais inclui os metais “trocáveis” (aqueles fracamente adsorvidos ao material sedimentar), além dos metais associados aos carbonatos, a matéria orgânica e sulfetos, bem como a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Nesta fase incluem-se os metais de origem antropogênica e o seu estudo tem grande importância à medida que eles representam a fração dos metais que podem eventualmente repassar para o meio aquático através do processo de dessorção, solubilização e destruição de complexos.

A determinação dos teores de mercúrio total no sedimento é uma das formas mais utilizadas de se avaliar o grau de contaminação por mercúrio de um sistema aquático (LACERDA et al., 1991; MARINS et al., 1998; ALONSO et al., 2000), apesar de não ser suficiente para se determinar o potencial de disponibilidade.

### 1.2.3.1 – A metilação do mercúrio inorgânico.

A alquilação, isto é, a formação do metil ou do dimetilmercúrio é de grande importância para a avaliação da contaminação local por mercúrio (TENA, 1981).

Nas camadas superiores do sedimento, biologicamente ativas, o mercúrio bivalente é, em parte, metilado por bactérias bênticas a metilmercúrio e depois a dimetilmercúrio (JENSEN e JERNELOV, 1969; JERNELOV, 1969), aumentando, assim, sua capacidade para atravessar membranas biológicas.

Nas camadas inferiores do sedimento o mercúrio que existe, principalmente sob a forma de sulfeto, é inativo. O metilmercúrio irá se integrar nas cadeias tróficas ou, se as condições de pH forem apropriadas, dará origem ao dimetilmercúrio, que passará para a atmosfera e será recolhido nas águas da chuva, devido ao fato de ser insolúvel e volátil.

A metilação do mercúrio inorgânico, pode se dar por dois mecanismos: biológico, por microrganismos e fungos, e químico ou abiótico. A metilação por microrganismos, por sua vez, pode se dar por duas vias: anaeróbica e aeróbica.

A metilação é influenciada por fatores como temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de solo ou sedimento, concentração de sulfeto e condições de oxiredução do meio e de variações sazonais (VILLAS BOAS, 1997).

A metilação do mercúrio pode ocorrer no sedimento (JENSEN e JERNELOV, 1969), e na coluna d'água (FURUTANI e RUDD, 1980). O sedimento uma vez contaminado tem potencial de trocar sua carga de mercúrio com a água e transferi-la para a biota por dez a cem anos (BRAILE e CAVALCANTI, 1979), mesmo com a paralisação da fonte emissora. Avaliações experimentais demonstraram que a concentração de mercúrio acumulada nos peixes proveniente do sedimento foi nove vezes maior do que da coluna d'água (KUDO e MORTIMER, 1979).

#### 1.2.4 – Bioindicadores de contaminação pelo mercúrio.

Apesar de o sedimento ser um dos substratos empregados para se avaliar a contaminação ambiental, a utilização de bioindicadores tem a vantagem de fornecer uma estimativa do potencial de disponibilidade de mercúrio para as biomassas de diferentes regiões (PHILLIPS, 1977). Os moluscos oferecem um bom material para comparação de fatores de concentração. Em função disso, muitos autores utilizaram diferentes espécies de moluscos para monitorar a contaminação de água doce e salgada em muitas regiões (MICAK et al., 1985; DI GIULIO et al., 1987; KLERS e WEIS, 1987). Estudo recente mostrou que eles são bioindicadores sensíveis e que podem refletir pequenas diferenças no “background” de mercúrio em áreas inundáveis (MALLEY et al., 1996). A investigação de EISEMANN et al. (1997), utilizando moluscos (*Pomaceae paludosa*) como monitores, detectou diferenças geográficas de contaminação por mercúrio no sul da Flórida.

Além do potencial acumulador, os moluscos são organismos sedentários, abundantes e com larga distribuição geográfica, como por exemplo, nos sistemas aquáticos do Pantanal. Também há forte correlação entre a concentração de mercúrio total nos moluscos e no sedimento (MICAK et al., 1985).

Um outro aspecto importante e de relevância ecológica é a relação trófica existente entre os moluscos e as aves. Os moluscos constituem uma expressiva fonte de alimento para determinadas aves que vivem nas proximidades de áreas alagadas do Pantanal. Desse modo, eles desempenham um papel de relevância no processo de transferência de resíduos de mercúrio dos sistemas aquáticos para algumas espécies de aves nessa região que têm a sua dieta constituída, principalmente, de moluscos. Dois exemplos são o gavião-caramujeiro, que se alimenta das partes moles de moluscos gastrópodes (*Pomaceae*), e o carão, que

tem a maior parte de sua dieta constituída de gastrópodes da família *Ampularidae* e de *Marisa planogira*.

Os peixes também são muito empregados no monitoramento. O metilmercúrio, além de ser tóxico, é bioacumulável nos tecidos e apresenta elevado potencial de se concentrar com a elevação do nível trófico nas cadeias alimentares. Dessa forma, os tecidos dos peixes também apresentam elevada habilidade de acumular metilmercúrio proveniente da água e do alimento, pois é rapidamente absorvido e vagorosamente eliminado (PENTREATH, 1976). HANNERS (1968) constatou uma meia-vida biológica do mercúrio no tecido muscular de peixes de 65 a 70 dias. Na carne destes, aproximadamente, 90% do mercúrio total é metilmercúrio (ALLEN-GILL et al., 1995) associado a radicais sulfidrílicos das proteínas (AKAGI et al., 1994). Os ecossistemas aquáticos são os mais susceptíveis e vulneráveis à ação do metilmercúrio. Assim, a presença de mercúrio na carne dos peixes é um bom indicador de sua biodisponibilidade nos sistemas aquáticos. Em função disso, muitos pesquisadores têm utilizado os peixes como indicadores de contaminação ambiental em muitas regiões (MALM et al., 1990; CHEN et al., 1996; NEUMANN et al., 1997; BIDONE et al., 1997; MORAIS et al., 1997; OLIVERO et al., 1997; OLIVERO et al., 1998; CASTILHOS et al., 1998; MARINS et al., 1998; ALONSO et al., 2000). No Pantanal, poucos investigadores avaliaram a contaminação de peixes (HYLANDER et al., 1994; HYLANDER et al., 2000, SIMMERS e GOTTENS, 2000).

### **1.3 - Contaminação do meio ambiente por mercúrio**

LAMBORG et al. (2002) avaliaram a emissão natural do mercúrio para a atmosfera em 1800 toneladas por ano, das quais 800 toneladas provêm dos oceanos e 1000 toneladas, da terra. No hemisfério Norte a emissão natural total de mercúrio pode ser considerada de 1500 toneladas por ano (TRAVNIKOV e

RYABOSHAPKO, 2002). Estima-se que as emissões antrópicas podem contabilizar 2000-4000 toneladas/ano (MUNTHE et al., 2001; PIRRONE et al., 1996; LACERDA, 1997), no entanto sabe-se que ainda existem muitas incertezas acerca destas estimativas por falta de dados referentes às contribuições de fontes como combustíveis fósseis, resíduos sólidos, queima de biomassa, principalmente por parte dos países do hemisfério Sul. Muito do mercúrio que circula atualmente no meio ambiente foi liberado intensamente anos atrás e as superfícies aquáticas e terrestres são responsáveis por reemitir o mercúrio para a atmosfera após sua evasão inicial pelas superfícies.

### **1.3.1 - Contaminação de ecossistemas terrestres.**

As primeiras indicações de contaminação de ecossistemas terrestres surgiram na Suécia, nos anos 40 e 50, onde análises em penas de várias espécies de pássaros de mais de 100 anos atrás mostraram que seu conteúdo de mercúrio se manteve constante até 1940, depois, passou a se elevar, coincidentemente, na mesma época em que os fungicidas alquilmercuriais foram introduzidos como desinfetantes de sementes (BERG et al., 1966; WREN, 1986).

O Japão fez uso excessivo de fungicidas mercuriais e de catalisadores à base de Hg em indústrias de cloro-álcali, no passado. O que pode dar sustentação à hipótese de que o Hg residual usado na agricultura nos anos 70, ainda permanece no solo, indicando que as concentrações em zonas rurais sejam mais elevadas que em zonas urbanas (NAKAGAWA e YUMITA, 1998).

Vários estudos têm sido realizados em várias partes do mundo com a finalidade de coletar mais informações a respeito do Hg no ambiente.

CARPI et al. (1997), destacou como potencial fonte de contaminação do solo e da atmosfera, o uso do lodo de esgoto contaminado como adubo.

NIESCHMIDT e KIM (1997) destacaram a importância da emissão de mercúrio para o solo a partir de amálgama de restaurações dentárias, através de estudo realizado em três crematórios na Nova Zelândia.

Em estudos recentes, a intensidade e a natureza das radiações solares, assim como a temperatura do solo, foram indicadas como fatores determinantes no aumento das emissões de mercúrio dos solos para a atmosfera (POISSANT e CASIMIR, 1998; GILLIS e MILLER, 2000; ZHANG et al., 2001; SCHOLTZ et al., 2003).

RODRIGUES et al. (2006) realizaram um estudo com o objetivo de quantificar e avaliar a variabilidade de mercúrio total pela primeira vez em solos urbanos na Europa, usando uma estratégia de amostragem sistemática e uma metodologia comum. Foram reportados resultados de uma comparação entre amostras de solo de Aveiro (Portugal), Glasgow (Escócia), Ljubljana (Eslovênia), Sevilha (Espanha), Torino (Itália) e Uppsala (a Suécia). Pelo menos 25 pontos foram coletados (em aproximadamente 4–5 ha) de um parque em cada uma das cidades a duas profundidades (0 – 10 e 10 – 20 cm). O método utilizado para determinação do mercúrio total foi através de espectrometria de absorção atômica com amalgamação de ouro. Conteúdos de mercúrio total medido variaram de 0.015 a 6.3 mg kg<sup>-1</sup>. Os valores mais baixos medianos foram achados em Aveiro, para amostras superfície, (0 – 10 cm) e sub-superfície (10 – 20 cm) (0.055 e 0.054 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Os conteúdos de mercúrio medianos mais altos em solo foram encontrados em amostras de Glasgow (1.2 e 1.3 mg kg<sup>-1</sup>, para superfície e amostras de sub-superfície, respectivamente).

### 1.3.2 - Contaminação da atmosfera.

As estimativas de emissão natural de Hg nos anos 70 baseiam-se em análises de amostras de geleiras da Groelândia, além de amostras de materiais de outros locais do mundo. As novas técnicas de coleta de amostras e de análise de metal em água e gelo foram implementadas nos anos 80. As estimativas mais recentes admitem uma proporção de 50/50 para as emissões globais naturais/antropogênicas (ALLAN, 1997).

A principal forma de mercúrio no ar acredita-se que seja o vapor de mercúrio elementar, mas a presença de metilmercúrio também é observada (WHO, 1991). Dados obtidos nas imediações de Toronto, Canadá, mostraram a seguinte composição média de mercúrio, com percentagem de mercúrio total:  $\text{Hg}^0$ , 75%;  $\text{Hg}^{2+}$ , 5% e  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , 20%. As regiões leste e nordeste do Canadá são as mais impactadas em relação ao Hg no ar. As emissões nessas regiões são de aproximadamente 19 toneladas/ano, o que corresponde a 12% das emissões antropogênicas do Hg no Canadá e Estados Unidos, que são de 155 toneladas/ano. A deposição de Hg na região, segundo PILGRIM et al. (2000), é de 7 a  $11\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ .

Em 1983, a média de concentração de Hg no ar nos Estados Unidos era de 2 a  $10\text{ ng m}^{-3}$ , sendo a menor concentração encontrada em Denver, de 2 a  $5\text{ ng m}^{-3}$ . Em São Francisco houve níveis de 0,5 a  $50\text{ ng m}^{-3}$  dependendo da direção do vento, em Nova York encontraram-se níveis entre 1 a  $41\text{ ng m}^{-3}$  e em Chicago, a quantidade de Hg ligado a material particulado no ar foi de 3 a  $39\text{ ng m}^{-3}$  (WHO,1989).

Na Rússia, a concentração média atmosférica de Hg encontrada foi de  $10\text{ ng m}^{-3}$ , enquanto que no Japão, em regiões não industrializadas, a concentração foi de 0 a  $14\text{ ng m}^{-3}$  (WHO, 1976; HSDB, 2000).

FERRARA et al. (1998) registraram nos anos de 1993 e 1994, os níveis atmosféricos ao redor das minas de mercúrio em Almadén, Espanha que variaram de 0,1 a 5,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ , valores considerados elevados.

LACERDA e MARINS (1996) estimaram as emissões de Hg para a atmosfera no Brasil utilizando parâmetros de consumo e de produção para cada setor e tecnologias empregadas no país. A emissão atmosférica total de mercúrio encontrada foi de 116 toneladas/ano.

Um aumento relativo de 1.2% a 1.5% por ano das concentrações de mercúrio na atmosfera em cima do Oceano Atlântico foi informado por SLEMR e LANGER, 1992, sugerindo um aumentando de Hg direto na carga deste oceano.

THOMPSON et al. (1992) havia sugerido um aumento semelhante na deposição oceânica de Hg no oceano baseado na análise das penas de uma ave marinha.

### **1.3.3 - Contaminação dos ecossistemas aquáticos.**

Quando se estuda a presença de mercúrio em corpos hídricos temos que imaginar dois sistemas distintos: a água propriamente dita (fase líquida) e os sedimentos (fase sólida) e, além destes, os organismos aquáticos. A partição do mercúrio e de seus compostos entre os compartimentos depende da hidro e lipossolubilidade de cada composto, bem como do teor de gordura da fase sólida (SLEMR e LANGER, 1992; SWAIN et al., 1992).

A grande maioria das análises, feitas após os anos 60 (época na qual a presença do mercúrio ainda não se tornara um problema ambiental), indica que os sedimentos dos sistemas aquáticos têm sido contaminados pelo metal e que a taxa vem aumentando (SLEMR e LANGER, 1992; SWAIN et al., 1992).

A distribuição do mercúrio se correlaciona com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo e enxofre dos sedimentos (WHO, 1976). As espécies de mercúrio solúveis e insolúveis na água podem ser queladas pelos agentes orgânicos complexantes solúveis em água, como humatos e fulvatos. Os fulvatos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento (WHO, 1976). No húmus, grande quantidade de mercúrio é adsorvida em pH muito baixo, enquanto que em pH alto, a proporção de mercúrio adsorvido pela fração mineral, é maior (WHO, 1976). Em corpos hídricos aeróbicos, os complexos solúveis de mercúrio são adsorvidos pelo material particulado orgânico e inorgânico e removidos pela sedimentação, enquanto nos sedimentos anaeróbicos os compostos de mercúrio precipitados geralmente são convertidos em sulfeto mercúrico (HgS) que, por ser muito insolúvel, reduz a possibilidade de reciclagem para a coluna d'água. Segundo QUEIROZ (1995) a capacidade de adsorção do mercúrio é exponencialmente proporcional à média da área superficial das partículas em suspensão com tamanho menor que  $63\mu\text{m}$ .

Dependendo do potencial redox do sedimento parte do HgS presente pode ser oxidada a sulfato, que é muito mais solúvel, quando as condições forem aeróbicas. Nesta condição, a matéria orgânica pode oxidar o  $\text{Hg}^0$  para  $\text{Hg}^{2+}$  (QUEIROZ, 1995).

Em águas, o mercúrio encontra-se ligado predominantemente ao material particulado (WHO, 1976).

Também, aumentos significantes em contribuições de Hg fluvial para o Atlântico Sul-ocidental estão acontecendo devido a industrialização da maioria dos países nesta região (LACERDA et al., 1993). Este aumento na carga de Hg antropogênico para os oceanos pode refletir na concentração de Hg em peixes (ROLFHUS e FITZGERALD, 1995), particularmente em peixes carnívoros, em

especial, tubarões que ocupam alto nível da cadeia trófica na cadeia alimentar, enquanto acumulam mais Hg que aquelas espécies de baixo nível trófico (LACERDA et al., 2000).

LACERDA et al. (2000) apresentaram os primeiros resultados sobre a concentração de Hg em três espécies de pequenos tubarões da costa SE brasileira (*Rhizoprionodon lalandei*, *R. porosus* e *Mustelus higmani*). As concentrações de Hg em *R. lalandei* variaram de 21,5 a 280,0 ng g<sup>-1</sup> em peso seco (p.s.). Em *R. porosus*, variaram de 7,6 a 90,5 ng g<sup>-1</sup> p.s., enquanto em *M. higmani* variaram de 13,0 a 162,8 ng g<sup>-1</sup> p.s. Estas faixas de concentração são baixas quando comparadas com valores encontrados em espécies de grandes tubarões da costa do Atlântico Sul-Occidental. Foi verificada uma correlação positiva, significativa entre a concentração total de Hg e o tamanho dos indivíduos. Isto sugere a ocorrência de biomagnificação do Hg nesses animais.

GAMMONS et al. (2006) em seu estudo, reportou dados na concentração de mercúrio em tecido do músculo de várias espécies de peixes comestíveis importantes para residentes locais do Lago Titicaca (Peru), incluindo o pejerrey (*Basilichthys bonariensis*), o carachi (*Orestias*), e 2 tipos de peixe (*Trichomycterus*). Os resultados indicaram a existência de elevada concentração de Hg nestas espécies de peixe. Aproximadamente 27% do pejerrey e 75% do carachi excederam o nível de 0.30 µg<sup>-1</sup> critério de qualidade USEPA. Este estudo também documentou contaminação de mercúrio na água de superfície, solos, e sedimento perto da Mina La Rinconada na origem do Rio Ramis, bem como também contaminação por Hg e outros metais pesados num fluxo tributário, o Rio Cecília. Neste estudo não é conhecido se as elevadas concentrações de Hg em peixe do Lago Titicaca são atribuíveis à mina ou a outras causas.

#### **1.4 - Casos selecionados de poluição por mercúrio no mundo.**

Nos países em desenvolvimento, o crescimento constante das atividades econômicas e industriais, aumentou, também, o uso do mercúrio e de seus compostos e, conseqüentemente, a contaminação do ambiente (OLIVERO et al., 1997). Por esta razão, o estudo deste metal se fez necessário, face aos danos que pode causar à saúde humana e ao meio ambiente.

Verificam-se concentrações elevadas de mercúrio em muitas partes do mundo. Mas, apesar da existência de locais onde os teores de Hg sejam naturalmente elevados, a influência antropogênica é a principal responsável pela maior parte dos danos ambientais correlacionados à presença desta substância.

O primeiro desastre ambiental de repercussão mundial que expôs o risco eminente do mercúrio ocorreu por volta de 1953 na Baía de Minamata, sudoeste do Japão. Uma planta química da *Chisso Corporation* utilizava sulfato de mercúrio como catalisador para a produção de ácido acético e seus derivados e cloreto de mercúrio como catalisador na produção de cloreto de vinila, sendo que o metilmercúrio era um subproduto na síntese do acetaldeído. O metilmercúrio que era despejado no efluente contaminou a biota marinha e águas de sua vizinhança, chegando até a população através da ingestão de peixes e frutos do mar. A "Doença de Minamata" foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados, sendo então vários casos similares encontrados, atingindo níveis epidêmicos. Desde 1953 fatos até então inexplicáveis estavam sendo observados próximo à baía de Minamata: um número de pessoas passou a sofrer entorpecimento de seus dedos, lábios e língua; mortes de peixes e mariscos foram observadas, enquanto pássaros e gatos morriam com desordens nervosas. Por volta de 1960, no mínimo 111 pacientes já haviam sido identificados com esta doença. A mortalidade foi de cerca de 20% e os sobreviventes ficaram permanentemente

incapacitados. A proporção exata deste acidente é incerta, uma vez que os números variam nas diversas fontes da literatura consultada. No entanto, as estimativas mais pessimistas apontam que a *Chisso* descartou na baía algo em torno de 200 a 600 toneladas de metilmercúrio em seu efluente, até a interrupção do uso deste processo de produção de acetaldeído em 1968. Até 1997, o número de vítimas fatais já havia chegado a 887, sendo que mais 2209 casos da chamada "Doença de Minamata" haviam sido registrados. Em 1960, o nível de mercúrio no lodo próximo ao canal de drenagem da indústria apresentava um valor de  $2010 \text{ mg kg}^{-1}$  em p.s. (QUEIROZ, 1995).

Em outubro de 1977, o Projeto de Prevenção da Poluição da Baía de Minamata foi iniciado para dispor de sedimentos contendo concentrações de mercúrio maiores que  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em março de 1990, foi concluído o projeto.

Em um esforço para calcular a contaminação atual na baía, foram investigadas as distribuições verticais e horizontais de mercúrio em sedimento. Amostras de sedimento foram coletadas no dia 26 de junho de 2002 em 16 locais na Baía de Minamata e Baía de Fukuro localizadas na parte sul da Baía de Minamata. O sedimento na Baía de Fukuro não tinha sido dragado. A concentração de mercúrio total no sedimento de superfície era de  $1,4 - 4,3 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $2,9 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $n = 9$ ) para a área dragada da Baía de Minamata e  $0,3 - 4,8 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $3,6 \pm 1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $n = 4$ ) para Baía de Fukuro. A concentração de mercúrio total diminuiu com a profundidade e finalmente mostrou valores baixos relativamente uniformes. Pode ser considerado que estes valores representam a concentração de *background* ausente de influência antropogênica que foi calculado para a área de estudo para ser  $0.068 \pm 0.012 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $n = 10$ ). Da superfície, a concentração de mercúrio total na Baía de Fukuro aumentou com a profundidade e alcançou um máximo a 8 –14 cm. Na Baía de Minamata, a vários centímetros da superfície, a concentração de mercúrio total

não mudou significativamente tendo valores consideravelmente mais altos que o nível de fundo. Em seis estações, a concentração de metilmercúrio foi determinada. Embora as variações verticais fossem semelhantes para mercúrio total, o sedimento da Baía de Fukuro mostrou uma concentração mais alta de metilmercúrio que no sedimento da Baía de Minamata (TOMIYASU et al., 2006).

No Iraque, Paquistão (HAQ, I. M. Br. Méd. J., 5335:1579, 1963. Citados em OMS, 1978) e Guatemala (ORDONEZ, J. V. et al. Bol. Of. Sanit. Panam., 60:510,1966. Citados em OMS,1978), acidentes causados pelo uso de metilmercúrio como fungicida para tratamento de sementes de grãos, confirmaram o problema do uso intensivo do mercúrio, principalmente na forma de compostos organomercuriais.

No Iraque, em 1955, os mercuriais orgânicos passaram a ser usados como desinfetantes de sementes. No período de 1955 a 1959, já ocorreram 200 casos de intoxicação. Um surto mais claramente definido foi verificado em 1960, acarretando cerca de mil internações hospitalares (DAMLUJI, 1976). Esses episódios foram causados pela sulfonilida do etilmercúrio-*p*-tolueno (JALALI e ABBASI, 1961). Entre dezembro de 1971 e março de 1972 (inverno) uma ocorrência muito grave de intoxicações por organomercuriais, voltou a castigar o Iraque. Dessa vez houve admissão hospitalar de 6530 casos, dos quais 459 evoluíram a óbito (BAKIR et al. 1973; TIKRITI e MUFTI, 1976). O agente tóxico responsável por esse evento foi o metilmercúrio contido no fungicida. Mais uma vez o que causou as intoxicações foi o consumo de pão feito com grãos (73201 toneladas de trigo e 22262 toneladas de cevada) tratados com o fungicida, os quais deveriam ser utilizados apenas para o plantio, porém, as famílias utilizaram parte dos mesmos na produção direta de pães e outros alimentos. O período de latência de até 60 dias entre o início da exposição e o surgimento dos sintomas foi, provavelmente, o principal fator que contribuiu para a dimensão da epidemia (TIKRITI e MUFTI, 1976).

Na China, um dos maiores produtores mundiais de zinco, atividades de fundição artesanal deste metal tiveram seu início no século 17 no município de Hezhang, província de Guizhou. Depois de 1949 (fundação da nova China) o governo local assumiu toda a fundição de zinco através de uma empresa estatal “Hezhang Zinco Companhia de Mineração” que operou até 1970. No ano 2000, a produção de Zn atingiu o máximo, sendo que em janeiro de 2004, a atividade foi interrompida nesta área devido à preocupação com relação à poluição ambiental. Durante o processo de fundição do Zn quase todo Hg presente no minério na forma de  $Hg^0$ , uma pequena parte como Hg gasoso reativo (RGM) e Hg particulado (PACYNA e PACYNA, 2002), eventualmente são emitidos para a atmosfera juntamente com outros gases. Em uma área menor que  $150\text{Km}^2$  em Hezhang, aproximadamente 50 toneladas métricas foram liberados na atmosfera de 1989 a 2001 e as águas de superfície foram contaminadas por Hg chegando a apresentar concentração de Hg total de  $690\text{ ng L}^{-1}$  (FENG et al., 2004). Apesar disso, existem poucos estudos sobre a contaminação por Hg na região. FENG et al. (2006) investigaram pela primeira vez a contaminação por Hg em solos locais e compartimentos de cultivo concluindo que os solos e as plantas se encontram contaminados por Hg.

Na América do Norte, SUNDERLAND e CHMURA (2000) relataram que o Hg é um metal que preocupa há vários anos o Canadá, devido à contaminação marinha de peixes e aves, e admitem que o Hg esteja associado, consideravelmente, à liberação antropogênica. No passado, as fontes de contaminação mais significativas recaíam nas indústrias de cloro-álcali, tintas e produtos farmacêuticos. Atualmente, o uso de fontes de petróleo e a disposição do lixo permanecem como as fontes mais relevantes. As emissões atmosféricas nas regiões marítimas do Canadá atingiram picos em 1945, 1965 e 1970, com teores superiores a  $1.750$  e  $2.600\text{ kg ano}^{-1}$ .

Na América do sul, as regiões de mineração bolivianas, da bacia do rio Madeira foram estudadas. As concentrações medidas nas águas superficiais da bacia do rio Madeira variaram de 2,24 a 2,57 ng L<sup>-1</sup> nas águas glaciais do rio Zongo, passando para a faixa de 2,25 a 6,99 ng L<sup>-1</sup> em Porto Velho, na região de exploração de ouro aluvial, até 9,49 a 10,86 ng L<sup>-1</sup> na sua confluência com o rio Amazonas (MAURICE-BOURGOIN et al., 2000).

Na África, IKINGURA e AKAGI (1999) avaliaram os níveis de exposição ambiental em regiões de mineração de ouro no lago Vitória, na região da baía de Nungwe na Tanzânia. Porém, as concentrações de Hg encontradas em peixes eram baixas, variando entre 0,0018 e 0,0169 mg kg<sup>-1</sup>, sendo a média de 0,007 mg kg<sup>-1</sup>. Os teores de Hg no cabelo de moradores da região foram de 0,156-5,433 mg kg<sup>-1</sup>, média de 0,947 mg kg<sup>-1</sup> que representa os níveis de referência normalmente encontrados na população em geral, sendo que a concentração de mercúrio no cabelo de 6,0 g g<sup>-1</sup> corresponde à ingestão semanal de metilmercúrio estabelecida provisoriamente como tolerável pela OMS - Organização Mundial da Saúde (WHO, 1991; RAHMAN et al., 2000). Os autores comentam que nessa região a atividade de mineração não causou aumento de metilmercúrio disponível para bioacumulação em organismos aquáticos da cadeia alimentar.

Durante séculos, as minas de mercúrio de Idrija (Slovênia) proveram prosperidade à cidade de Idrija, mas também causaram contaminação da cidade e seus ambientes, conduzindo a níveis altos de exposição dos mineiros e dos habitantes. A operação de mineração fechou ao redor de 1990, mas investigações de contaminação ambiental das atividades mineiras e possíveis impactos à saúde humana, ainda são pertinentes (MUNTHE, 2006). Do dia 27 de junho a 2 de julho de 2004, com o objetivo de informar descobertas científicas e inovações, e promover uma compreensão científica da distribuição, caminhos e efeitos do mercúrio em

nossa sociedade e no ambiente, aconteceu a 7ª Conferência Internacional do Mercúrio como um Poluente global (ICMGP) em Ljubljana, Eslovênia. O local do ICMGP na Eslovênia é altamente apropriado e pertinente desde que este também é o local da mina de mercúrio de Idrija, a segunda maior do mundo (MUNTHER, 2006).

RODRIGUES et al. (2006) estudou os níveis e a distribuição espacial da concentração de Hg total em solos da área urbana de Aveiro (Portugal) para avaliar o impacto de atividades industriais, particularmente uma planta de cloro-álcali, e identificar fontes emissoras de Hg nestes solos. O centro urbano de Aveiro tem uma área de 14 km<sup>2</sup>, e uma população de 35.948. A indústria cerâmica, a produção, e indústria de processamento de metais e polpa de papel são as atividades industriais principais da municipalidade. Aveiro foi considerada uma cidade pouco poluída em termos de Hg total e não foi identificado nenhum efeito direto de emissões de Hg das atividades industriais. O valor mediano de concentrações de Hg encontrado nos solos urbanos de Aveiro (0.091 mg kg<sup>-1</sup>) é 6,5 vezes abaixo da média do conteúdo de Hg na redondeza do complexo químico de Estarreja localizada a aproximadamente 15 km de Aveiro.

SCHUSTER et al. (2002) informou um aumento na deposição atmosférica de Hg desde tempos pré-industriais e que 70% da contribuição de Hg total era de origem antropogênica no último século.

Algumas são devido a fontes locais. Por exemplo, fontes naturais são responsáveis por aproximadamente 40% do Hg total na Europa (PACYNA et al., 2001), Nos EUA contribuições de fontes naturais variam de 6% a 59% no continente (SEIGNEUR et al., 2003, 2004).

Até mesmo em áreas remotas longe de atividades humanas, tal como o Alasca do norte, influências de Hg que variam de 2 a 20 µg/m<sup>2</sup>/ano em sedimentos

de água doce de cinco lagos eram registrado na última década (1990–2000) (FITZGERALD et al., 2005).

FALANDYSZ e CHWIR (1997) pesquisaram sobre a concentração de mercúrio em espécies de cogumelos coletados em área não poluída do norte da Polônia. Em algumas espécies houve indicação de bioconcentração do metal.

### **1.5 – Estudos ambientais do mercúrio no Brasil.**

As florestas cobrem aproximadamente  $4 \times 10^9$  ha da superfície terrestre, e o destino do Hg estocado, seja no solo, seja na vegetação, é ainda amplamente desconhecido. Considerando que a Amazônia brasileira é coberta por  $0,4 \times 10^9$  ha de florestas (INPE, 2000), ou seja, 10% da área coberta por florestas no planeta, justificam-se a grande quantidade de estudos nesse ecossistema. Esta necessidade aumenta se for considerado que a maioria dos dados disponíveis são relativos a florestas temperadas e boreais (LINDBERG et al., 1998; XU et al., 1999) e que em relação a florestas tropicais úmidas ainda existe uma pequena quantidade de dados.

A atividade garimpeira de ouro na Baixada Cuiabana, Mato Grosso, apesar de se reportar ao século XVIII, foi reiniciada nos anos 1980, agravada pela utilização indiscriminada de mercúrio. Mais de uma centena de garimpos instalou-se em microbacias localizadas nos municípios de Poconé e Nossa Senhora do Livramento (VIEIRA, 1996), nas bordas do Pantanal. Este é uma imensa planície alagável (140 mil  $\text{km}^2$ ) que funciona como um grande reservatório de deposição de sedimentos e metais pesados provenientes dos planaltos adjacentes. A quantidade de mercúrio metálico lançado no ambiente pelos garimpos, em 1989, foi estimada em 1,5 toneladas (VIEIRA, 1996), considerando que, para 1 kg de ouro produzido, utilizam-se 2 kg de mercúrio (MALLAS e BENDICTO, 1986; LACERDA et al., 1995). O mercúrio é usado para agregar as partículas de ouro durante a lavagem do cascalho

e na “bateia”. Em vista disso, grandes quantidades de mercúrio perdem-se para os sistemas aquáticos e, posteriormente, para a atmosfera durante a queima da amálgama na purificação do ouro. O mercúrio atingindo o sistema aquático pode se ionizar, transformando-se em metilmercúrio por ação de microorganismos (CAMPEAU e BARTHA, 1985) e contaminar os peixes (WESTOO, 1968). Em função disso, o risco de contaminação dos ecossistemas do Pantanal (ALHO e VIEIRA, 1997) e da Bacia Platina constitui uma das principais preocupações da sociedade pelas graves ameaças de afetar a biodiversidade do Pantanal e a sustentabilidade dos recursos naturais (BRAZAITIS et al., 1996; SCHOENY, 1996). O Pantanal, além de produzir grandes quantidades de peixes de expressão socioeconômica (pintado, cachara, dourado, curimba, piranha, traíra e outros), abriga muitas espécies de aves, mamíferos e répteis com elevado potencial ecológico e econômico. Além disso, essa região é uma das principais rotas de migração de aves que usam a planície como área de pouso ou permanência temporária (SILVA, 1995). Também a saúde do homem pode ficar gravemente comprometida pela ingestão de peixe contaminado (GAGGI et al., 1996; EVE et al. 1996; BIOSCHIO e HENSHEL, 1996; BIDONE et al., 1997; CASTILHOS et al., 1998).

Um estudo realizado na região do Pantanal, Estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, na Bacia Hidrográfica do Alto Paraguai (BAP) por VIEIRA et al. 2000, teve como objetivos determinar os níveis de contaminação por mercúrio total numa cadeia trófica, a partir da concentração no sedimento, moluscos, peixes (carne e fígado) e aves (penas e fígado) como indicador de sua biomagnificação em sistemas aquáticos do Pantanal, e verificar se os peixes estão concentrando mercúrio total na carne acima do nível crítico estabelecido para consumo humano. Foi constatado que de um total de 69 amostras de sedimento avaliadas, apenas 26% apresentaram níveis detectáveis e seis delas situaram-se acima do nível considerado natural

(0,100 mg kg<sup>-1</sup> peso seco), que reflete as condições ambientais de áreas não contaminadas (LACERDA, 1987). Por outro lado, dezesseis amostras de sedimento evidenciaram concentrações acima de 0,02 mg kg<sup>-1</sup>, nível este citado como referencial de rios amazônicos não contaminados (LACERDA, 1990). O significado dos níveis de contaminação de mercúrio no sedimento varia entre países e instituições de proteção ambiental. A *United States of Environmental Protection* (USEPA) considera que os sedimentos não poluídos devem apresentar teores menores do que 1,0 mg kg<sup>-1</sup>. No entanto, o Ministério de Meio Ambiente de Ontário, no Canadá, considera o nível básico de 0,3 mg kg<sup>-1</sup>, acima do qual os sedimentos são considerados contaminados (HAMDY e POST, 1985). Nos moluscos, os níveis de mercúrio variaram de não detectáveis a 1,16 mg kg<sup>-1</sup>. Do total de 475 análises de mercúrio total realizadas na carne e no fígado de peixes 88,84% apresentaram níveis detectáveis. Do total detectável, 27,48% apresentaram níveis de contaminação acima do nível crítico (0,5mg kg<sup>-1</sup>) permitido para consumo humano (WHO, 1990; EPA, 1972; BRASIL, DECRETO 55.871, 1977). Nas aves capturadas, foram analisados os teores de mercúrio em 118 amostras de pena e 126 de fígado. Os resultados encontrados mostram que as duas espécies de aves aquáticas que se alimentam de peixes, como o biguá e a garça, foram as que apresentaram os mais elevados níveis de mercúrio nas penas, 4,2 mg kg<sup>-1</sup> e 4,8 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, (VIEIRA et al. 2000).

MEYER et al. (1998) relataram o lançamento de grandes quantidades de mercúrio no Rio Botafogo, um dos principais tributários do canal de Santa Cruz, Recife, Pernambuco, até o ano de 1991, por uma fábrica de cloro-álcali. As avaliações mostraram que o Hg estava distribuído de maneira relativamente uniforme com valores maiores no Rio Botafogo.

No estado de São Paulo, um estudo realizado (BOLDRINI et al., 1983) indicou a presença de mercúrio nas águas do rio Mogi-Guaçu em níveis superiores aos fixados para preservação da vida aquática, proveniente dos lançamentos de vários curtumes e, principalmente, de uma indústria de papel. Este trabalho demonstrou que a contaminação de cadeias alimentares por mercúrio e metilmercúrio não é um processo exclusivo de águas marinhas, podendo ocorrer em águas doces.

Em Cubatão, São Paulo, em 1998, análises realizadas nos sedimentos do Rio Cubatão e de efluentes industriais da Carbocloro, realizadas pelo Greenpeace, indicaram a presença de mercúrio, variando de 1,8 a 21,4 mg kg<sup>-1</sup>. Um ano depois, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) realizou pesquisa nos mesmos pontos, encontrando valores menores que oscilaram de 0,015 a 0,93 mg kg<sup>-1</sup> de Hg. Esta variação nos resultados poderia ser atribuída a dragagens ocorridas no local (ACPO, 2002).

Em amostras coletadas dos maiores tributários da Baía de Sepetiba, SE, Brasil (Itimirim, Itinguçu, Guarda, Guandu e rios Ita e São Francisco), foram medidos concentrações de Hg gasoso dissolvido, Hg reativo, Hg total dissolvido e Hg particulado em estações secas e chuvosas. Os resultados encontrados sugeriram que a erosão e *runoff* possam ser os caminhos principais de transporte de Hg para rios e eventualmente para Baía de Sepetiba (LACERDA, 2004).

No século XIX, a descoberta de ouro na zona da mata mineira gerou um aporte descontrolado de garimpeiros, que utilizaram o mercúrio (Hg) em larga escala na extração aurífera. Em dezembro de 2002, foi observado ocorrência de mercúrio metálico no solo da zona rural do município de Descoberto (MG). Com o objetivo de avaliar o comportamento do Hg e suas espécies em diferentes profundidades e frações granulométricas dos solos dessa área contaminada, foi feito um estudo que utilizou análises quantitativas (pela técnica de ativação neutrônica instrumental -

INAA) e qualitativas (por termodesorção acoplado a espectrometria de absorção atômica - TDAAS). As amostras foram coletadas a diversas profundidades (20 a 100 cm). Os ensaios de Hg total foram conduzidos na fração <2 mm. Os teores encontrados de Hg total para as amostras variaram de <0,2 mg kg<sup>-1</sup> a 41,0 mg kg<sup>-1</sup> evidenciando claramente a contaminação mercurial da área estudada (WINDMÖLLER et al., 2006).

Ainda no estado de Minas Gerais, um estudo realizado na Estação Ecológica Tripuí (no Quadrilátero Ferrífero, região de mineração rudimentar de ouro no século XVII), situada perto de Ouro Preto, Minas Gerais, investigou a presença, distribuição e comportamento do Hg em amostras do solo, coletadas em três profundidades diferentes (30, 60 e 90 cm). A concentração de Hg total era determinada através de espectrometria de absorção atômica de vapor frio (CVAAS). Os solos estudados tinham predominantemente textura de areia média e fina (0.59 – 0.062 mm), caráter ácido e conteúdo de Hg que variam de 0.09 a 1.23 mg kg<sup>-1</sup>. Os valores obtidos para carbono orgânico (0.6 – 4.8%) concordam com valores no conteúdo de matéria orgânica típicos em solos tropicais da América do Sul (0.5 – 21,7%) informado por ALLOWAY (1995). Na maioria dos locais, o Hg era homogeneamente distribuído ao longo das profundidades. Os resultados sugerem que mercúrio foi introduzido nos solos ao longo dos anos (PALMIERI et al., 2006).

### **1.6 - Estudos ambientais do mercúrio no Rio Grande do Sul.**

PESTANA et al. (2000) estudou a contaminação por mercúrio nos sedimentos da Bacia do Rio Camaquã, RS. Os resultados mostraram que os bancos fluviais apresentaram concentração mais elevadas de Hg em relação aos sedimentos ativos, o mesmo acontecendo com a fração fina (< 63 µm) das amostras em relação às amostras brutas. As concentrações totais de Hg na fração fina de sedimentos ativos

do Município de Lavras do Sul, sob a influência de antigas minerações de ouro, têm decrescido para valores  $\leq 0,142 \text{ mg kg}^{-1}$  em comparação com dados coletados na área nos últimos cinco anos. Entretanto, em uma lagoa de sedimentação contendo rejeitos abandonados, a concentração de Hg em uma amostra bruta permaneceu excepcionalmente elevada ( $5,22 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Dados preliminares de especiação mostram  $\text{Hg}^0$  como a espécie predominante na maioria das amostras. Esta foi a forma de Hg liberada pelas atividades de amalgamação na área, e aparenta estar relativamente estável sob as condições de Eh e pH existentes.

Lavras do Sul é uma das áreas no Brasil onde a corrida do ouro está registrada através de evidências de contaminação de mercúrio ambiental em, pelo menos, dois períodos de tempo diferentes: desde o início de 1900 até meados de 1950; e, mais recentemente, durante a segunda metade dos anos oitenta e dos anos noventa. Esta área de estudo também é caracterizada por algumas concentrações de Hg relativamente altas devido a fontes naturais (PESTANA et al., 2000).

Um estudo nesta região teve dois propósitos principais, o primeiro é estabelecer a taxa de emissão de Hg do solo, calculado através de estimativas a partir da produção de ouro em Lavras do Sul durante o século XX. Para fazer isto, foi necessário fazer uma pesquisa de fundo histórico da mineração de ouro dentro da área, devido à escassez de registros oficiais. O segundo propósito era identificar locais de contaminação antropogênica de Hg (passado e recente) e os distinguir dos locais contaminados através de fontes naturais, usando distribuição espacial e valores de concentração de Hg em diferentes materiais geológicos (rochas, solos, sedimentos), classificados em classes definidas por fatores de *background* natural. A contribuição anual de mercúrio, baseado nos dados disponíveis foi de aproximadamente 1 t em 82 anos. Isto corresponde a uma contribuição média anual para o ambiente de 0.01 t / ano, considerando que o primeiro uso conhecido de

mercúrio em amalgamação na região começou em 1909. Dois dos locais de “hot spot” identificados nos solos em Lavras do Sul foram contaminados em meados de 1950 indicando poluição persistente por Hg na área por aproximadamente 50 anos, pelo menos. Concentrações de Hg total aumentaram exponencialmente do local mais antigo para o local contaminado mais recentemente: 0,318 mg kg<sup>-1</sup> (de 1909 a 1930), 5,220 mg kg<sup>-1</sup> (anos cinquenta) e 0,11 mg kg<sup>-1</sup> (anos oitenta). Fontes naturais foram apontadas por contribuir para a concentração de Hg sobre MS (0,180mg kg<sup>-1</sup>) e sobre o *background* para sedimentos, estabelecido como 0,140mg kg<sup>-1</sup> (PESTANA et al., 2003).

### **1.7 – Estudos ambientais do mercúrio na cidade de Rio Grande.**

Em agosto de 1998, no porto da cidade de Rio Grande, o navio-tanque BAHAMAS pertencente a *Chem Oil Company* contendo 12000 t de ácido sulfúrico concentrado teve um acidente a bordo, depois que a água estuarina entrou em um dos compartimentos do navio. A reação do ácido com o interior metálico do casco do navio, produziu calor e gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) com risco de explosão. A equipe da FURG estava envolvida no monitoramento do acidente. O curso de ações propostas era aplicar o procedimento de neutralização do ácido para evitar o impacto agressivo do ácido e o escoamento de metais dissolvidos para o ambiente marinho. Porém, devido a problemas técnicos, isto não foi possível, inicialmente. Para evitar o risco de explosão, parte da carga teve de ser descarregada na água. Fortuitamente, o acidente ocorreu num período de chuvas intensas, devido ao fenômeno *El Niño* e, como resultado, o efluente foi significativamente diluído.

Um estudo (MIRLEAN et al., 2001) realizou a coleta de amostras de sedimentos durante o mês de novembro de 1998, num total de dez estações a montante e a jusante do navio-tanque, localizadas perto do porto novo e centro

urbano e industrial da cidade de Rio Grande, onde o acidente ocorreu. Um período de 82 dias decorreu entre a data do acidente e o dia de coleta das amostras. Durante este período, mais de 80% de ácido foi descarregado no estuário. A concentração de metais no sedimento de fundo mostrou significantes modificações. O mecanismo de redeposição do Hg e outros metais provavelmente seguiu o mesmo padrão: a jusante, como resultado da diluição e mistura com a água do mar, o pH da mistura ácido-água aumentou, favorecendo a adsorção e/ou a precipitação dos metais. O mercúrio alcançou um valor máximo na concentração de  $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , chegando a 76 vezes o valor de *background* da área em estudo ( $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Uma semana depois do acidente foram analisadas amostras da mistura ácido-água obtida do navio-tanque. Os resultados demonstraram a alta concentração de metais comparado com a amostra do ácido obtida antes do acidente. A concentração de Hg foi  $5,2 \text{ ng g}^{-1}$ . Considerando que o volume total de ácido era aproximadamente 12000 t, isto equivale a um total de 62,4 kg de Hg na mistura.

No estuário da Laguna dos Patos um estudo continuou a investigação na distribuição de mercúrio em sedimentos feita por MIRLEAN et al.,2001, que avaliou o efeito secundário da descarga acidental de ácido sulfúrico no estuário. Com o objetivo de avaliar a contribuição de efluentes antropogênicos na poluição por mercúrio em sedimentos. Um total de 22 amostras de sedimento e 28 amostras de material particulado em suspensão (SPM) de saídas antropogênicas da cidade de Rio Grande foram coletadas e analisadas. Os efluentes foram divididos em quatro grupos: industrial, *runoff* de chuva, doméstico, e uma mistura dos dois últimos (*runoff* de chuva e doméstico). A concentração mais alta de Hg ( $>21 \text{ mg kg}^{-1}$ ), em SPM foi revelada dentro de um grupo de efluente doméstico do sistema de esgoto central da cidade de Rio Grande. No efluente misturado, a concentração de mercúrio em SPM alcança um valor de  $3,97 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nos sedimentos, a concentração de Hg mais alta

de  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  aconteceu naqueles coletados perto da saída onde efluentes do sistema de esgoto central são descarregados no estuário. Controle insuficiente e ausência de tratamento de esgoto foram consideradas as causas principais da poluição por mercúrio nos sedimentos em estudo (MIRLEAN et al., 2003).

Um estudo feito por USTRA (2001), encontrou níveis relativamente baixos de mercúrio nos sedimentos e plantas estuarinas (*Spartina Alterniflora*) do estuário da Laguna dos Patos. O *background* sedimentar determinado para a região estuarina foi de  $0,056 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Nos sedimentos superficiais, para a região da Lagoa dos Patos, o valor do *background* foi de  $0,052 \text{ mg kg}^{-1}$  (CAVALCANTE, 2002).

CAVALCANTE (2002), em seu estudo, comparou os valores encontrados na região lagunar, com os valores de mercúrio encontrados nos sedimentos superficiais da região estuarina da Lagoa dos Patos, sendo que estes apresentaram maior enriquecimento pelo metal. As atividades industriais, juntamente com o lançamento de água residual sem um tratamento e controle prévio, apresentaram-se como alguns dos fatores responsáveis pelos altos níveis de mercúrio encontrados nos sedimentos superficiais do estuário da Laguna dos Patos. Foram identificadas algumas áreas com alta concentração do metal, como já havia sido informado por MIRLEAN et al. (2003), como os pontos localizados na Coroa do Boi, onde os valores da concentração de Hg têm uma média de  $3,437 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Níveis relativamente altos de Hg nos sedimentos foram encontrados nas áreas de São José do Norte, Saco da Mangueira e Estaleiro Ibicuíra, na cidade de Rio Grande (CAVALCANTE, 2002).

CONCEIÇÃO (2005) avaliou a contaminação dos aterros urbanos por metais pesados, entre eles, o mercúrio, nas principais áreas costeiras no município de Rio

Grande, concluindo que estes aterros apresentam em alguns pontos, uma contaminação por Hg que supera 68 vezes os valores de *background* ( $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estes mesmos aterros apresentaram uma maior contaminação por mercúrio, juntamente com o chumbo, no século 18, diminuindo no século 20. O Hg, assim como outros metais, lixivia mais intensamente, para horizontes inferiores, que o Cr e Pb.

A contaminação de lagos por mercúrio pode ser considerada um fenômeno global, não limitado a áreas de alto nível de emissões de mercúrio. Estudos no hemisfério do norte indicam que muitos lagos, aparentemente primitivos, foram contaminados através de deposição atmosférica (BINDLER et al., 2001). Dados comparáveis para a América do Sul são escassos e, tornam-se necessários devido ao fato da produção de mercúrio e emissões nesta região ter aumentado nitidamente na última década, apesar de declínios na produção global (HYLANDER e MEILI, 2003). Um estudo realizado no sul do Brasil investigou os níveis de mercúrio em três lagos, situados na estação ecológica do Taim, na área suburbana de Rio Grande e na área industrial de Pelotas avaliando as relações entre mercúrio precipitado, água de lago, sedimento e tecido de peixe em locais perto (áreas industriais e suburbanas) e distante (área de conservação) de fontes de emissões de mercúrio. Também foram avaliadas relações entre mercúrio em espécies de peixe e seus hábitos tróficos. Foram utilizadas quatro espécies de peixe de água doce que são mais abundantes na costa Brasil – Argentina que são: tambica, traíra, lambari e acara. As amostras foram coletadas de setembro de 2002 a agosto de 2003. A média por espécie das concentrações de mercúrio dos tecidos dos peixes, nos lagos natural, suburbano e industrial indicou valores de  $0,042$  e  $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Uma concentração mínima calculada para peixe em pesquisas de ambientes de água doce temperados não contaminados é de  $0,035 \text{ mg kg}^{-1}$

(DOWNS et al., 1998). Esta observação sugere que não foram contaminados os peixes do lago natural, e os peixes dos lagos suburbanos e industriais estavam moderadamente contaminados. A concentração mais alta de  $0,445 \text{ mg kg}^{-1}$  foi encontrada em uma amostra de peixe (tambica) do lago suburbano. Esta concentração é perto do limite para consumo humano recomendado pela Organização Mundial de Saúde, de  $0,500 \text{ mg kg}^{-1}$  (WHO, 1972). Como a maioria das medidas de mercúrio em precipitação foi obtida na Europa e América do Norte e a média da concentração global, não está disponível, uma alternativa utilizada neste trabalho foi comparar os dados obtidos com concentrações de mercúrio em precipitações informados em outros estudos para a América do Sul. A concentração média de mercúrio nos lagos suburbanos e naturais foi de  $15,9$  e  $3,4 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores eram comparáveis com aqueles medidos dentro de regiões continentais, mas mais alto que aqueles encontrados na costa do Rio de Janeiro (média de  $0,62 \text{ ng L}^{-1}$ ). A concentração de mercúrio nas precipitações atmosféricas das amostras do lago situado na área industrial da cidade de Pelotas apresentou o valor de  $76,7 \text{ ng L}^{-1}$  excedendo o valor da concentração média de mercúrio total informada para precipitações atmosféricas ao redor do mundo que é de  $\sim 40 \text{ ng L}^{-1}$  (DOWNS et al., 1998) e foi, aproximadamente, sete vezes mais alto que os mais altos valores informados em outros estudos, como por exemplo, na bacia do rio Amaparí (Amazônia) onde a concentração de Hg total em precipitações atmosféricas informada por FOSTIER et al.(2000) foi de  $10,9 \text{ ng L}^{-1}$ . A concentração de mercúrio total nas amostras de água estava dentro da gama informada em outros estudos recentes na América do Sul, e para lagos remotos do hemisfério do norte temperado (MOREL et al., 1998). Níveis de mercúrio na coluna de água e sedimentos dos lagos estudados eram semelhantes, a diferença maior era  $<30\%$ . A semelhança em média nas concentrações dos sedimentos entre locais deveria ser

vista com precaução, como os três lagos diferem em idade; os lagos recentemente construídos nas áreas industrial e suburbana podem ter acumulado mercúrio a taxas mais altas que o lago natural (2000–3000 anos velho), MIRLEAN et al. (2005).

Um estudo sobre os aspectos da biogeoquímica do mercúrio em lagos na planície costeira do sul do Rio Grande do Sul (KÜTTER, 2006), indicou que, o principal aporte de mercúrio para os lagos sob diferente impacto antrópico, provavelmente são as precipitações atmosféricas. Quanto aos moluscos estudados, aqueles coletados na área industrial demonstraram maior acumulação de mercúrio quando comparados aos da área de reserva do Taim. As espécies de peixes comerciais coletadas na Lagoa dos Patos, estuário e oceano apresentaram valores de mercúrio dentro dos limites estabelecidos pela organização Mundial de Saúde, sendo que as espécies de hábitos psívoro acumularam mais mercúrio que aquelas que possuem outros hábitos alimentares. O experimento de simulação utilizado para o estudo, demonstrou que o mercúrio presente no solo, provavelmente, não está em uma forma muito disponível para acumular diretamente na biota.

### **1.8 – Justificativa do trabalho.**

O território da cidade de Rio Grande foi aumentado para as atuais dimensões devido ao aterramento das partes rasas do estuário da Laguna dos Patos, com sedimentos e resíduos urbanos. Segundo SALVATORI et al. (1988), a origem desses aterros, partiu da necessidade de aumentar a área de ocupação da cidade de Rio Grande, no início do século passado. Primeiramente o material utilizado como aterro (material sedimentar de granulometria fina e rico em matéria orgânica) veio proveniente do aprofundamento do canal, na construção do antigo porto da cidade de Rio Grande. Além disso, a maior parte das margens que compreendem o estuário foi sucessivamente aterrada com materiais provenientes de dunas, restos de construção civil entre outros, o que altera as características do solo natural da área urbana da cidade e podem contribuir de alguma forma, para os altos níveis de mercúrio verificados no solo. Atividades industriais aliadas ao lançamento de água residual sem tratamento e controle adequado foram apresentadas como alguns dos possíveis fatores responsáveis pelos altos níveis de mercúrio encontrados nos sedimentos superficiais do estuário da Lagoa dos Patos (CAVALCANTE, 2002), que, também verificou a presença de solos alterados na cidade de Rio Grande, nos quais as maiores concentrações de mercúrio foram relacionadas com material antrópico proveniente de aterros.

Além disso, altas concentrações de mercúrio (de até  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foram detectadas em solos das hortas situadas ao longo da beira do Saco da Mangueira em limites do perímetro urbano. As verduras e legumes destas hortas são vendidos em mercado público e em supermercados da cidade. Os solos da cidade servem de fonte passiva de contaminação do ambiente estuarino via erosão dos aterros poluídos por Hg. Provavelmente isso está ligado ao aumento relativo da concentração de mercúrio em peixes estuarinos em relação com as mesmas

espécies da Lagoa Mirim não atingida por influência das emissões e efluentes urbanos (NIENCHESKI et al., 2001). O mercúrio encontra-se entre os metais mais biomagnificados da cadeia alimentar e está sendo apontado por várias agências nacionais, internacionais e comissões para possível controle de emissões.

Estudos prévios determinaram à existência de poluição significativa por mercúrio em geral no meio ambiente do município do Rio Grande.

Estes fatos expostos, aliados ao fato de que na beira do Saco da Mangueira situa-se a antiga fábrica *Rheingantz*, tida como uma suposta fonte de contaminação de mercúrio que usava nitrato de mercúrio em processo de tratamento de pele e fabricação de feltro (*carroting*) demonstram a necessidade de mais estudos nesta área, nos solos situados na margem do Saco da Mangueira, verificando se está havendo lixiviação deste possível contaminante para os sedimentos desta enseada em prejuízo ao ambiente aquático e, se comprovada a presença deste metal, verificar se é potencialmente tóxico através de sua disponibilidade.

## **1.9 - OBJETIVOS DE ESTUDO**

### **1.9.1 - Objetivo Geral.**

Caracterizar a distribuição do Hg nos materiais dos aterros próximos ao Saco da Mangueira, visando avaliar a migração deste metal no sistema aquático.

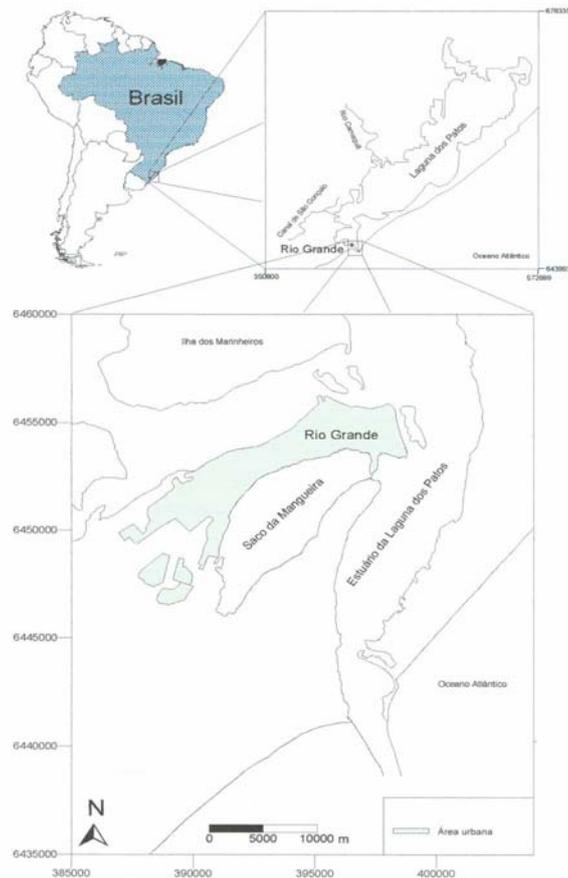
### **1.9.2 - Objetivos Específicos.**

- 1 Determinar os níveis de Hg nos materiais dos aterros localizados próximos ao Saco da Mangueira do lado urbano.
- 2 Determinar os níveis de Hg nos sedimentos do saco da Mangueira do lado urbano
- 3 Relacionar os níveis de Hg nos diferentes pontos de amostragem ao longo da costa, visando caracterizar possível ligação geográfica entre as anomalias do mercúrio em solos e sedimentos.
- 4 Estudar a mobilidade do mercúrio no material de aterro e no sedimento através de extrações químicas e o desempenho de alguns extratores químicos.

## **2 – ÁREA DE ESTUDO**

### **2.1 – Localização da cidade de Rio Grande.**

O município de Rio Grande está localizado na Planície Costeira do Rio Grande do Sul, entre os paralelos 31° 47' 02" e 32° 39' 45" Sul e entre os meridianos de 52° 03' 10" e 52° 44' 10" oeste. O município tem uma área de 3.338km<sup>2</sup> e conta com quatro distritos (Ilha dos Marinheiros, Povo Novo, Taim e Vila da Quinta). Limita-se ao norte com o município de Pelotas e a Laguna dos Patos. Ao sul limita-se com o município de Santa Vitória do Palmar, a leste com o Oceano Atlântico e a oeste com os municípios de Capão do Leão e Arroio Grande através da lagoa Mirim e canal de São Gonçalo. A sede do município é a cidade de Rio Grande com área total de aproximadamente 895 km<sup>2</sup> (Fig. 01).



**Figura 01 – Localização geográfica da cidade de Rio Grande (fonte: adaptado de CAVALCANTE, 2002)**

## **2.2 - Aspectos Físicos e Geográficos da Cidade de Rio Grande.**

A área de estudo está inserida na porção emersa da Planície Costeira do Estado, compreendida dentro da província geológica costeira do Rio Grande do Sul, que por sua vez é composta pela Bacia de Pelotas e pelo escudo cristalino. A bacia marginal de pelotas foi formada pela deposição de sedimentos continentais clásticos, transicionais e marinhos, com espessura superior a 8000 metros, durante transgressões e regressões do nível do mar ocorridas no Cenozóico. Compreendido nesta unidade geológica, foi formada o sistema Laguna dos Patos-Mirim, durante os quatro sucessivos ciclos transgressivos - regressivos ocorridos desde o Pleistoceno superior até o Quaternário (CALLIARI, 1998).

Geomorfologicamente, o estuário da laguna dos Patos é formado por depósitos terciários e quaternários das terras baixas do sistema Lagunar Patos-

Mirim e barreira multicomplexa, caracterizados por depósitos eólicos, cordões arenosos, planícies arenosas, campos de dunas moveis e estáveis e terraços lagunares (CALLIARI, 1998).

### **2.2.1 – Hidrografia**

Os recursos hídricos da Planície Costeira do Rio Grande do Sul constituem-se um dos maiores complexos lagunares do mundo, onde se destacam três grandes corpos aquáticos, sendo estes, a Laguna dos Patos, a Lagoa Mirim e a Lagoa Mangueira. O principal objeto de estudo é a região sul da Planície Costeira do Rio Grande do Sul, que constitui a maior área lagunar da América do Sul com 10360 km<sup>2</sup>, sendo uma das mais importantes do planeta Terra (IBGE, 1986). Ao norte da Laguna dos Patos deságuam cinco rios de portes consideráveis que são o Jacuí, Gravataí, Sinos, Guaíba e Camaquã. A Laguna dos Patos é classificada como do tipo “sufocada” por apresentar uma única e estreita comunicação com o mar, que se dá através do canal da Barra de Rio Grande (KJERFVE, 1986). Admiti-se que a região estuarina da Laguna dos Patos estende-se desde a Ilha da Feitoria ao norte, até os molhes de acesso ao Oceano Atlântico sul perfazendo cerca de 900 km<sup>2</sup> (CLOSS e MEDEIROS, 1965). Em geral, as profundidades dentro do estuário são inferiores a 2 metros. Além das características inerentes de um sistema transicional onde ocorrem importantes trocas físico-químicas e sedimentares, o estuário da Laguna dos Patos constitui-se na maior zona estuarina do sul do Brasil (KJERFVE, 1986).

### **2.2.2 – Solos.**

Em geral, os solos do local são predominantemente arenosos, ácidos, distróficos, extremamente pobres em argilas e em nutrientes minerais para as

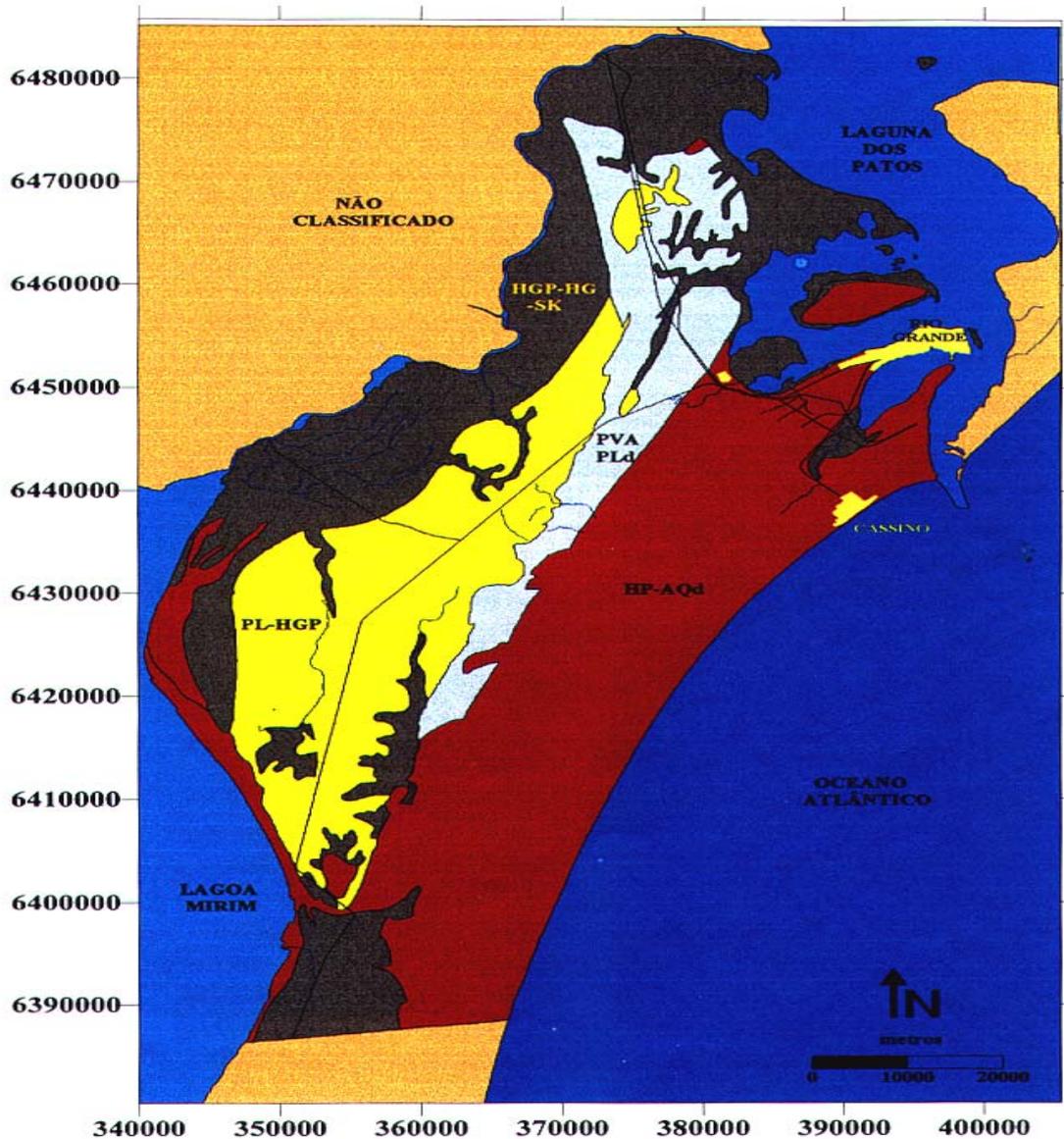
plantas (KER et al., 1986). O substrato para o solo na área de estudo é constituído pelos depósitos eólicos, predominantemente de areia quartzosas, formados no Terciário. Sobre este substrato formaram-se solos do tipo podzólicos ou areia quartzosa, enquanto que sobre áreas úmidas e alagadiças formaram-se solos do tipo planossolo, podzólico hidrómorfo e gleico (Fig. 02).

Os solos da classe podzol são profundos, com textura arenosa/média, ácidos, com baixos valores de soma e saturação em bases, muito pobres em matéria orgânica e nutrientes minerais (TAGLIANI, 1997). Pertencem a unidade de mapeamento Tuia (BRASIL, BOLETIM TÉCNICO, 1973) e podem ter inclusões de planossolo e solos hidromórficos em zonas de baixios. Ocorrem em áreas de relevo suavemente ondulado, em altitude em torno de 15 metros, relativamente bem drenados e cobertos por campos de pastagens com gramíneas e leguminosas. Possuem horizontes A-B-C ou A-E-B-C, com horizonte A fraco, levemente ácido; no horizonte B, de carácter ácido, apresenta acumulação e precipitação de materiais amorfos ativos, compostos de matéria orgânica e alumínio, com presença ou não de ferro iluvial (BRASIL, BOLETIM TÉCNICO, 1973; TAGLIANI, 1997).

Os solos tipo planossolos e gleicos que ocorrem na área de estudo podem variar de húmicos a pouco húmicos, de eutróficos a distróficos, com textura média a argilosa. Ocupam áreas de relevo plano, mal drenadas, nas bordas das lagoas. Desenvolve-se a partir de sedimentos finos depositados pelo sistema lacustre e enriquecidos por resíduos vegetais. Apresentam horizontes A-E-B-C, com pH ácido no horizonte A podendo passar a levemente alcalino no restante do perfil. No horizonte B ocorrem condições redutoras e acúmulo de sais solúveis e argilas (ilita e esmectita) (SALOMÃO e ANTUNES, 1998).

Nas áreas urbanas o solo encontra-se bastante alterado pelas ocupações humanas. Foram verificadas várias áreas aterradas, muitas delas há muitas

décadas, por diversos materiais, como entulho de construção civil, lixo, areia e terra preta, de origens também diversas.



**FIGURA 02 - Mapa de solos simplificado de Rio Grande, RS. HP-AQd = Podzol hidromórfico e Areias quartzosas; PL-HGP = Planossolo eutrófico e Glei Pouco Húmico eutrófico; PVA-PLd = Podzólico vermelho, amarelo púntico distrófico e eutrófico e Planossolo distrófico e eutrófico; HGP-HG-SK = Glei Húmico, Glei Pouco Húmico, Solo Orgânico Tiomórfico, Solonchack e Podzol Hidromórfico. (Reproduzido de TAGLIANI, 1997).**

### 2.2.3 – Clima.

O estado do Rio Grande do Sul está compreendido na região Sul do Brasil, na fronteira entre as latitudes subtropicais e as latitudes médias, localizadas na zona temperada. É influenciada por diversos sistemas de grande escala, principalmente circulações termicamente forçadas e circulações associadas a sistemas frontais. O primeiro sistema é muito importante por determinar padrões de circulação atmosférica de grande escala e por possuir variação sazonal, influenciando as condições atmosféricas ao longo das estações do ano. O segundo sistema é importante por causar frentes frias, com variações bruscas de temperatura e precipitação. Como resultado desses sistemas, durante o ano todo sopram ventos de NE, com massas de ar de alta umidade e temperatura, porém estáveis, oriundas do anticiclone fixo oceânico do Atlântico Sul. É freqüente a incidência do anticiclone polar, principalmente no inverno, com notável deslocamento, gerador de sistemas frontais e tempo instável, produzindo fortes ventos do quadrante sul. Além desses, outros sistemas sinóticos e subsinóticos, bem como fatores associados à circulação de grande escala e às circulações locais da América do Sul, afetam a região sul do Brasil.

Segundo KLEIN (1998) com base em vários autores, os ventos dominantes na região costeira do Rio Grande do Sul ao longo do ano são os de NE (velocidade média de 5 m/s), por influência do anticiclone do Atlântico Sul, seguidos pelos ventos de SW (velocidade média de 8m/s) durante a passagem das frentes frias, as quais são mais comuns no inverno que no verão. A pluviosidade média anual varia marcadamente, entre 1200 -1500 mm sendo que o padrão e a freqüência de passagem das frentes frias são a principal influência nessa variação.

O clima da cidade de Rio Grande é classificado como temperado mesotérmico brando, superúmido, sem seca. A temperatura media anual é de 18°C,

com menos de 1250 mm de precipitação anual, sendo que as maiores porcentagens acumuladas ocorrem nos meses de julho, agosto e setembro, com verão pouco chuvoso e inverno muito úmido. No entanto, altas precipitações podem ocorrer no verão, quando a precipitação diária ocasionalmente ultrapassa 100 mm. De qualquer forma, o balanço hídrico do verão está associado com déficit sazonal de água (KLEIN, 1998).

### **2.3 – Aspectos ecológicos**

Na zona costeira se concentra grande parte da população mundial. Estas concentrações urbanas geram uma grande quantidade de resíduos que são liberados para o ambiente. A cidade de Rio Grande com cerca de 190.000 habitantes não mostra uma distribuição muito uniforme ao longo do litoral. As áreas habitadas suportam uma densidade muito elevada, principalmente as concentrações urbanas, que estão aglomeradas no centro da cidade. A explosão demográfica vem inclusive ocupando terrenos ganhos do estuário da Laguna dos Patos, através de uma série de aterros, alguns clandestinos. A cidade de Rio Grande não escapou desta invasão das construções projetadas sem obedecer a uma ética planetária de preservação e totalmente desintegrada do meio ambiente. Grandes urbanizações têm causado transformações nas margens, de tal amplitude que merecem estudos aprofundados.

O crescimento exponencial da população nas últimas décadas e ao desenvolvimento industrial, tem gerado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos como os metais pesados.

Tendo em vista que a disposição de resíduos, principalmente os de origem urbana e industrial no ambiente, tem se tornado prática comum nos últimos anos é

evidente que a frequência e a extensão de contaminações poderão aumentar significativamente, trazendo prejuízos à população local. Estudos anteriores de MIRLEAN, (1999); CAVALCANTE, (2002); CONCEIÇÃO, (2005) mostram o enriquecimento do solo por alguns metais, incluindo o Hg, porém tem-se necessidade de levantamentos mais específicos sobre as concentrações de metais pesados no ambiente urbano da cidade Rio Grande, para posteriormente construir espectros geoquímicos da distribuição dos mesmos. Dados que serão de fundamental importância para a população local em termos saúde pública e planejamento ambiental.

#### **2.4 - Aspectos socioeconômicos e desenvolvimento da cidade de Rio Grande**

A cidade de Rio Grande desenvolveu-se em relação à ocupação e o crescimento urbano, devido a fatores físico-geográficos e socioeconômicos que provocaram grande crescimento horizontal de suas margens (Fig. 03). A estratégica posição geográfica abriu caminho para atividades econômicas, responsáveis pelo desenvolvimento da cidade. Esta estreita península cercada pelo sistema lacunar e o Oceano Atlântico, apresentou inicialmente (século XVIII) dificuldades na sua ocupação urbana, devido ao tipo de terreno, com dunas móveis, zonas de baixios inundáveis e baixas declividades. As regiões mais altas da cidade não ultrapassam 2 metros acima do nível do mar, sendo o lençol freático, portanto, muito superficial. Todos estes fatores afetam o sistema de infra-estrutura e esgoto, desfavorecendo construções de grande porte sobre o terreno (SALVATORI, 1994).

Por volta de 1821, a cidade ainda estava restrita à área do porto, desenvolvendo-se sempre às margens do canal. Nesta época, haviam apenas seis ruas atravessadas por becos, e a estrutura era muito precária. O comércio ainda não

tinha despontado, surgindo apenas a partir de 1850 com a chegada de imigrantes alemães, italianos e portugueses, que deram grande contribuição na economia local, tanto no comércio quanto na indústria, favorecendo ao aumento da cidade e o avanço horizontal da mesma e conseqüente alteração na morfologia local devido à remobilização de materiais para sua posterior urbanização. Acompanhando o avanço econômico trazido com a construção do cais do Porto Velho, em 1870, e a instalação de diversas indústrias até 1920, vem o crescimento populacional. A ponta da península, lentamente ocupada, especializava-se como centro comercial e de serviços. Junto à margem norte, instalaram-se indústrias alimentícias de pescados, já ao sul, próximo ao canal de navegação e também aos trilhos da Viação Férrea, instalaram-se indústrias têxteis e a refinaria de petróleo. A maior demanda de empregos e serviços gerados exigiu o aumento da estrutura urbana da cidade e a criação de novos loteamentos (SALVATORI, 1994).

No início do século XX, a cidade desenvolveu-se de modo concentrado, limitado pelas características desfavoráveis do sítio que foram sendo vencidas progressivamente com aterramentos e remobilização dos terrenos naturais, que modificaram a morfologia da cidade em diferentes períodos, que sobrepõe os limites da cidade antiga e nos dias atuais. Até 1950, ocorre um desenvolvimento irregular e espontâneo, com um crescimento intenso, caracterizado por lotes pequenos, de acordo com os moldes da tradição portuguesa de urbanização. A cidade crescia em direção ao sul, vencendo dunas e conquistando áreas com os aterros realizados pela construção do Porto Novo. Surgem as primeiras preocupações com o planejamento urbano e com a criação de um limite urbano oficial (BIASIN, 2003).

O intrincado período da industrialização restringida com a decadência fabril na década de 60 não impediu o crescimento da população, mesmo com a diminuição dos postos de trabalho na indústria. Durante este período, o problema da habitação

popular era resolvido através da construção de vilas de aluguel, localizadas próximas às indústrias e a Viação Férrea. Os habitantes adquiriram terrenos na periferia e a cidade espalhou-se além dos limites legais. Surgiram as chamadas Cohab e o primeiro plano habitacional do Banco Nacional da Habitação. Em termos espaciais, o que ficou mais fortemente registrado é o preenchimento de alguns espaços vazios entre os grandes bairros implantados. O que inclui também os loteamentos feitos juntos ou sobre os corpos d'água que margeiam a cidade.

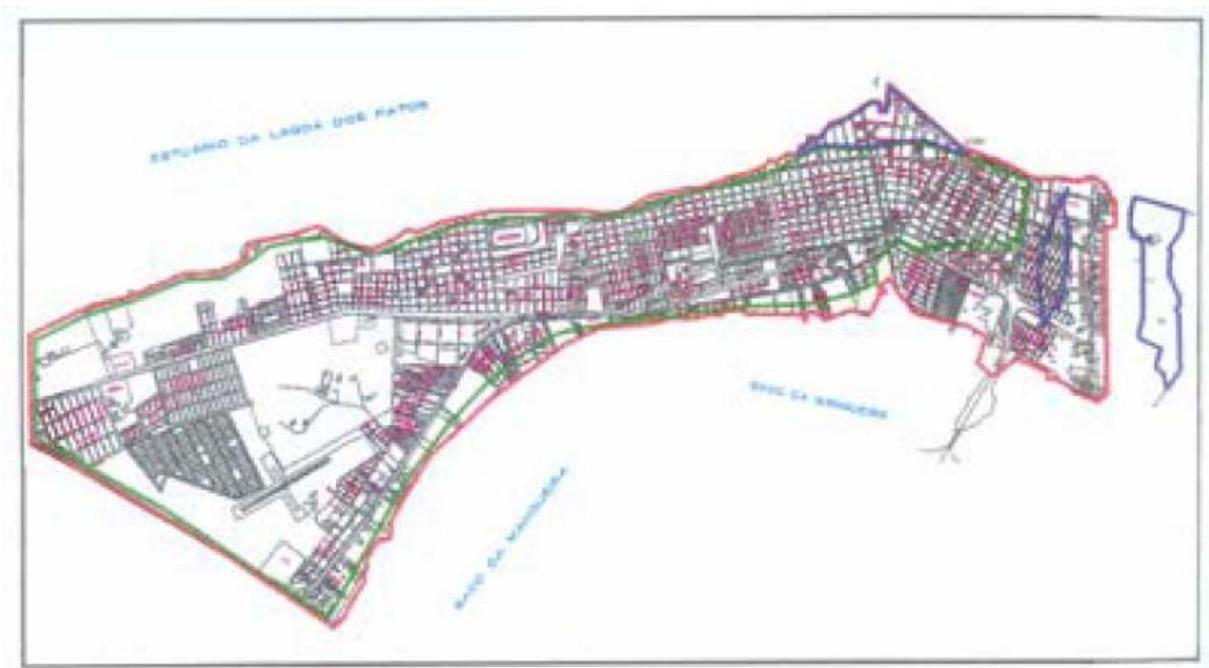
A partir de 1970, Rio Grande volta a prosperar com a construção do super porto e do distrito industrial, trazendo modificações no seu perfil. A cidade espalhou-se pela margem do canal de navegação até a Barra. Nesta fase Rio Grande começa a desenvolver sua periferia. Foram criados loteamentos de cunho social e popular junto ao super porto e as indústrias, para as novas funções urbanas, vindas da geração de novos empregos e do aumento da imigração. São conjuntos habitacionais importantes como as Profilurbs, Pro-morar e BNH, caracterizados como moradias econômicas localizadas na periferia, fora dos limites urbanos legais, sempre com proximidade das vias principais coletoras, induzindo a expansão de maneira rarefeita, horizontal e extensa. Esse crescimento urbano retalhou a cidade em várias partes, dificultando e encarecendo os serviços urbanos e de infraestrutura. A presença desta importante parcela populacional de baixo poder aquisitivo, impossibilitada de pagar os benefícios urbanos, reflete os baixos padrões de urbanização dos bairros da cidade, favorecendo o aumento de aterros ilegais ao longo da margem da Laguna dos Patos.

Rio Grande vem aumentando sua capacidade e alcance de comércio pelo seu cais ao longo do tempo. É hoje o único terminal marítimo do extremo sul da América, capaz de processar com eficiência demandas decorrentes da produção latino americana. A ocupação espacial em Rio Grande se dá em relação direta com

o mar, desenvolvendo um crescimento horizontal estreito e extenso ao longo das margens. É evidente que, por se tratar de uma restinga arenosa na desembocadura da Laguna dos Patos, as características, em sua expansão, através dos diversos aterros realizados, ocasionaram peculiaridades específicas, das quais o solo já nasce urbano (MARTINS, 2004).

Vários setores econômicos foram importantes para o desenvolvimento da cidade de Rio Grande em diferentes períodos de sua história. Fazendo com que cada período contribui-se de forma diferente com elementos ou contaminantes específicos das atividades desenvolvidas. O ritmo econômico pode ser dividido em quatro períodos principais: período agropastoril (1650-1850); período do comércio atacadista (1850-1920); período de industrialização (1920-1970) e período do superporto e distrito industrial (VIEIRA, 1983).

Sua população é de aproximadamente 196.982 habitantes (IBGE/2006).



**Figura 03 – Margens da cidade de Rio Grande: linha verde = área de terra original da cidade; linha azul = áreas originalmente de água; linha vermelha = área atual da cidade. Fonte: BIASIN, 2003.**

## 2.5.– O estuário da Laguna dos Patos.

O estuário da Laguna dos Patos, no qual está localizado o Saco da Mangueira, ocupa aproximadamente 10% da superfície total da laguna, sendo caracterizado por amplas regiões de bancos (80%), canais naturais e artificiais e sacos marginais rasos. A conexão entre o estuário e o Oceano Atlântico se dá através de uma estreita entrada (750 m de largura), cujo canal de acesso possui profundidade média de 14 m e máxima de 20 m. O limite interior para a penetração da água salgada é a 60 km da boca do estuário (Ponta da Feitoria). A média anual de salinidade no estuário é 13, com valores instantâneos variando de 0 a 34 (CASTELLO, 1985). Gradientes verticais são observados e o estuário pode variar desde o tipo cunha salina até bem misturado (MÖLLER e CASTAING, 1999; FERNANDES et al., 2003).

A hidrodinâmica do estuário é controlada pela combinação dos efeitos causados pela ação do vento local sobre superfície da água (mecanismo de elevação/rebaixamento), pela ação do vento não-local agindo na região costeira (transporte de Ekman agindo a  $90^{\circ}$  para a esquerda da direção do vento), e pela descarga dos rios na região norte da laguna (MÖLLER et al., 1996). MÖLLER et al. (2001) propuseram um esquema que define o efeito destas forçantes sob as condições predominantes de vento observadas na região. Em períodos de vento NE, a ação do vento local promove um aumento da elevação na região da Feitoria. O mesmo vento em seu efeito não-local provoca um rebaixamento do nível do mar próximo à linha de costa devido ao transporte de Ekman, que empurra a água em direção ao oceano aberto. O resultado da combinação destes dois efeitos é a geração de um gradiente de pressão barotrópico que força o sistema a exportar água para a plataforma continental. Sob a ação de um vento SW, a Lagoa dos Patos sofre um rebaixamento de seu nível em sua porção sul (região da Feitoria). Na

região costeira, o vento SW gera um acúmulo de água junto à costa. A composição destes dois movimentos produz um gradiente de pressão barotrópico que tende a forçar a entrada de água salgada para o interior da laguna. A ação do vento como fator determinante para a entrada de água salgada no interior do estuário se verifica em períodos de descargas fluviais fracas ou moderadas ( $< 3.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Por outro lado, em épocas de vazantes intensas ( $> 4.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), a ação do vento SW é extremamente restrita, pois o gradiente barotrópico gerado pelo desnível entre a Lagoa dos Patos e o oceano praticamente anula o gradiente de pressão gerado pela ação do vento. Neste caso, a zona de mistura do estuário pode ficar restrita à região da desembocadura ou pode ser deslocada para a região costeira adjacente (MÖLLER e CASTAING, 1999), formando assim uma pluma estuarina de dimensões consideráveis (MÖLLER, 1996, FERNANDES et al., 2002).

## **2.6– O Saco da Mangueira**

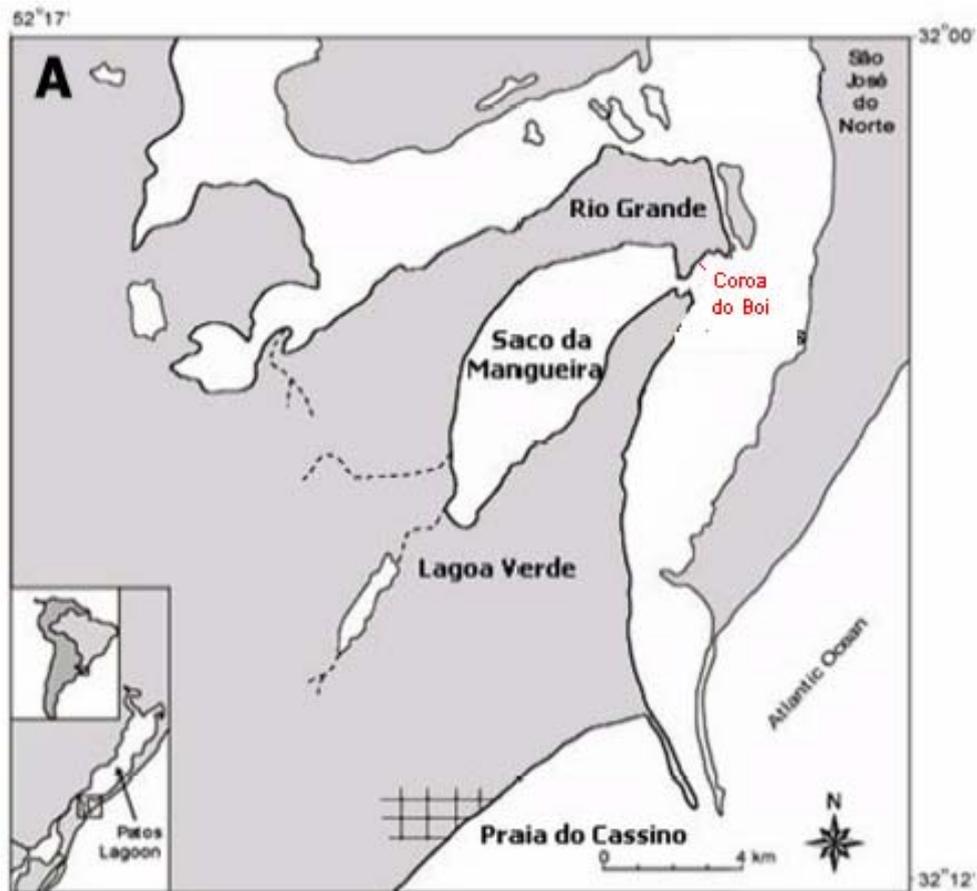
O Saco da Mangueira é um local caracterizado como enseada marginal estuarina, situado ao sul da cidade de Rio Grande (Fig. 04). Possui uma área de  $23\text{km}^2$  e extensão de 11Km em seu eixo longitudinal e uma profundidade média entre 1 e 1,5 m sendo mais rasa nas margens e mais funda no canal que se forma na sua entrada (embocadura) de comunicação com o canal do estuário. Por intermédio desta abertura, ou canal, as águas correm ora no sentido Saco da Mangueira-Canal do Rio Grande (vazante do Saco da Mangueira), ora no sentido inverso (enchente da enseada). Sua largura varia entre 3,5 Km e 240 m na desembocadura no Canal do Rio Grande, sob a ponte rodoviária (Ponte dos Franceses). A crescente necessidade de intensificar o tráfego de veículos nas proximidades do Saco da Mangueira levou à construção desta ponte no estreito que liga esse ambiente ao corpo principal do estuário. Devido ao caráter morfodinâmico

do local, que apresenta uma relação de causa e efeito com a hidrodinâmica, acredita-se que esta obra de engenharia tenha alterado o padrão de circulação do sistema, influenciando o tempo de residência das águas dentro desta enseada e o comportamento dos processos locais de erosão e deposição do sedimento (MONTEIRO et al., 2005).

A estreita comunicação do Saco da Mangueira classifica esse ambiente como semifechado, com hidrodinâmica menor que as zonas de canais.

Os principais tributários de águas continentais para o Saco da Mangueira são: Arroio Bolacha e o Arroio Senandes, os quais deságuam na Lagoa Verde e, daí, no Saco da Mangueira, via Arroio Simão. Além destes arroios, ocorre o Arroio Vieira como tributário.

Nesta enseada são realizadas várias atividades econômicas, como suporte ao parque industrial da cidade de Rio Grande, pesca artesanal de camarão e atividades de lazer. Por outro lado, esta enseada recebe 29% do total de efluentes de Rio Grande, incluindo o efluente doméstico oficial da cidade, e alguns efluentes pluviais e industriais (indústria de pescado, de fertilizantes, de uma refinaria, de frigoríficos, e de refino de óleos vegetais), sendo que a maioria destes não recebe tratamento (BAUMGARTEN et al., 2001). As águas desta enseada foram classificadas como eutróficas (BAUMGARTEN et al., 1995) e condições anóxicas na coluna d'água e sedimento não se estabelecem devido a hidrodinâmica do local (KANTIN e BAUMGARTEN, 1982).



**Figura 04 - Área de estudo com destaque para o Saco da Mangueira e Coroa do Boi - Modificado de BAUMGARTEN et al. (1998)**

### 2.6.1 – Solos.

As margens do Saco da Mangueira são formadas por aterros constituídos principalmente por material de granulometria fina, restos de construção civil, materiais provenientes de dunas, entre outros.

Segundo SALVATORI et al. (1988), a origem destes aterros, partiu da necessidade de aumentar a área de ocupação da cidade de Rio Grande, no início do século passado. Inicialmente, o material utilizado como aterro veio proveniente do aprofundamento do canal, na construção do antigo porto da cidade de Rio grande. Mais tarde, estes aterros passaram a ser constituídos, também, por uma mistura de lixo doméstico.

## **2.7 – Coroa do Boi.**

Margem do canal de Rio Grande, próximo ao Saco da Mangueira, esta área recebe esgoto doméstico de cerca de 20.000 residências da cidade de Rio Grande. O efluente é lançado sem tratamento na Coroa do Boi, uma enseada rasa marginal do estuário da Lagoa dos Patos. Possui um emissário de esgoto localizado a 80m da margem, com uma vazão média de 35L/s, no período de estiagem, e 110L/s, durante o período de chuvas. Também são lançados os efluentes de uma indústria de fertilizantes, localizada na sua margem (BAUMGARTEN, 1998).

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Amostragem.

As coletas de amostras foram realizadas através de saída própria, sendo que para o trabalho de campo foram utilizados: a viatura do Laboratório de Oceanografia Geológica, uma lancha da FURG e um caíque particular.

##### 3.1.1 – Amostragem de materiais de aterros.

Foram coletados um total de 22 pontos na margem do Saco da Mangueira nos intervalos de 0 – 5 cm e 5 – 20 cm (Fig. 05) do material de aterro, no período de dezembro de 2005 e janeiro de 2006.

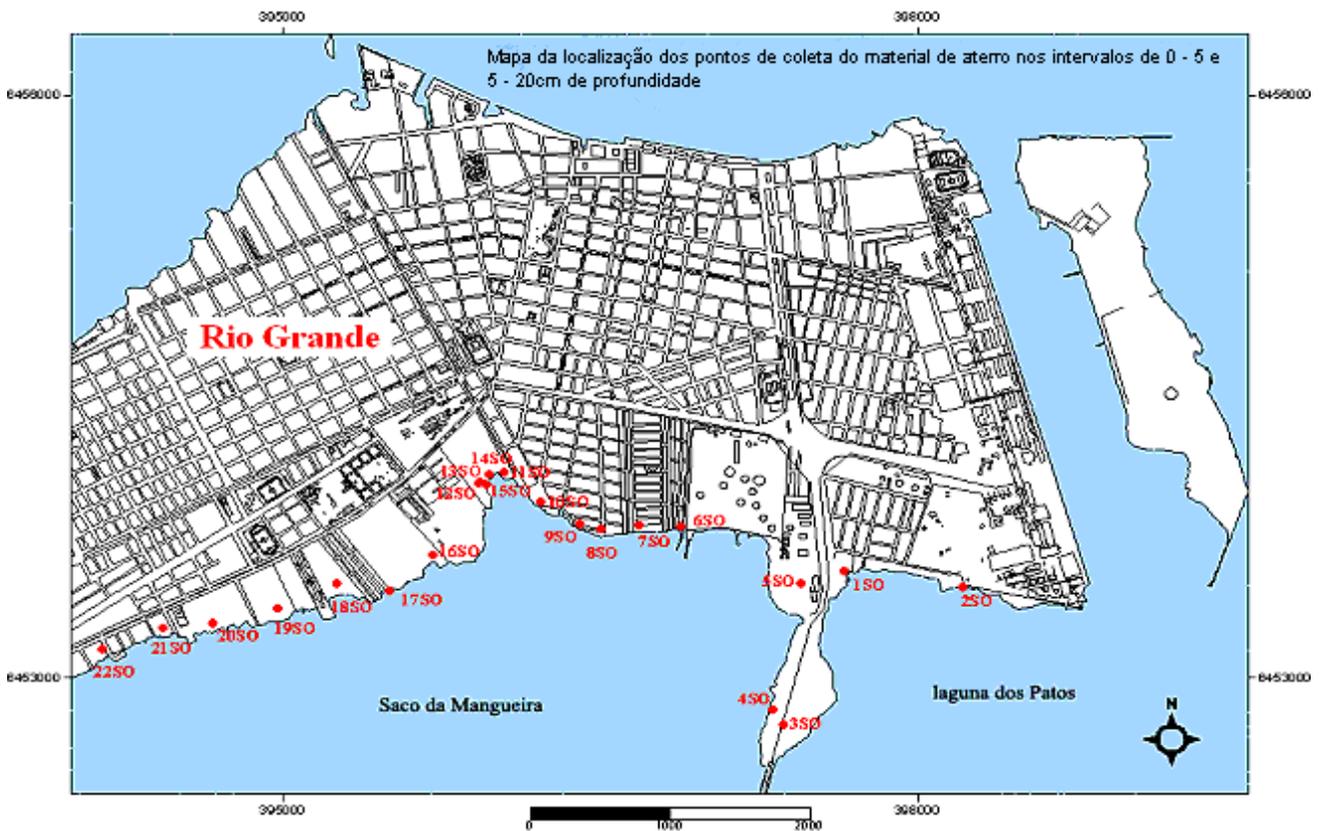


Figura 05 – Mapa dos pontos da coleta do material de aterro no intervalo de 0 – 5 e 5 – 20 cm.

### **3.1.1.1 – Características dos pontos de materiais de aterros amostrados.**

Os pontos de amostragem na beira do Saco da Mangueira foram escolhidos de acordo com estudos anteriores e características do impacto antropogênico no local (tabela 2):

- 1- área sob impacto da refinaria de petróleo:** apresenta a área do aterro feito com sedimentos de dragados da Laguna dos Patos,
- 2- áreas residenciais e lixões:** aterros apresentam uma mistura de materiais de solo e resíduos urbanos,
- 3- hortas:** aterros de solo transportado,
- 4- área de impacto da indústria têxtil:** terreno onde atuou uma indústria que utilizava nitrato de mercúrio em processo de tratamento de pele e fabricação de feltro.

**Tabela 2 – Pontos de coleta, tipo de impacto e características dos materiais de aterros da beira do Saco da Mangueira.**

<b>NÚMERO DO PONTO</b>	<b>ENDEREÇO</b>	<b>TIPO DE IMPACTO</b>	<b>CARACTERÍSTICAS VISUAIS DO MATERIAL DE ATERRO</b>
<b>1 SO</b>	Coroa do Boi- final da rua Borges de Medeiros, 230	2	lixo
<b>2 SO</b>	Coroa do Boi- final da rua Nilo Correa, 26	2	escuro, pedras, lixo.
<b>3 SO</b>	Lado esquerdo da BR 392- km 2	1	arenoso, escuro
<b>4 SO</b>	Lado direito da BR 392- km 2	1	escuro e areia clara
<b>5 SO</b>	Ao lado da Ipiranga	1	arenoso, com inclusões
<b>6 SO</b>	Rua Lemos de Farias, 199	2	escuro, arenoso
<b>7 SO</b>	Rua Roberto Kennedy na frente da casa 238	2	arenoso com inclusões
<b>8 SO</b>	Rua Almirante Tamandaré, 424	2	escuro, com inclusões
<b>9 SO</b>	Rua Alan Kardec entre 1075 e 1083	2	arenoso com inclusões
<b>10 SO</b>	Rua Major Carlos Pinto, 759C	2	arenoso, escuro
<b>11 SO</b>	Recicladora Nogueira & Padilha – av. Pres. Vargas, 119	4	arenoso, escuro, lixo
<b>12 SO</b>	Fábrica Rheingantz	4	arenoso, muito escuro,
<b>13 SO</b>	Fábrica Rheingantz	4	arenoso, muito escuro
<b>14 SO</b>	Fábrica Rheingantz	4	arenoso
<b>15 SO</b>	Fábrica Rheingantz	4	arenoso
<b>16 SO</b>	Av. Presidente Vargas, 257 pátio ao lado da Rheingantz	4	escuro, lixo
<b>17 SO</b>	Residencial "Bela Vista" - av. Presidente Vargas, 323	2	areia clara
<b>18 SO</b>	Rua Mestre Gerônimo, 185	2	escuro
<b>19 SO</b>	Quartel 6º GAC, av. Presidente Vargas entre 401 e 445	2	escuro
<b>20SO</b>	Horta av. Presidente Vargas,501	3	escuro
<b>21 SO</b>	Horta na av. Presidente Vargas, 717	3	escuro
<b>22 SO</b>	Pátio na rua Ribeiro Coutinho, 72	2	escuro ,lixo

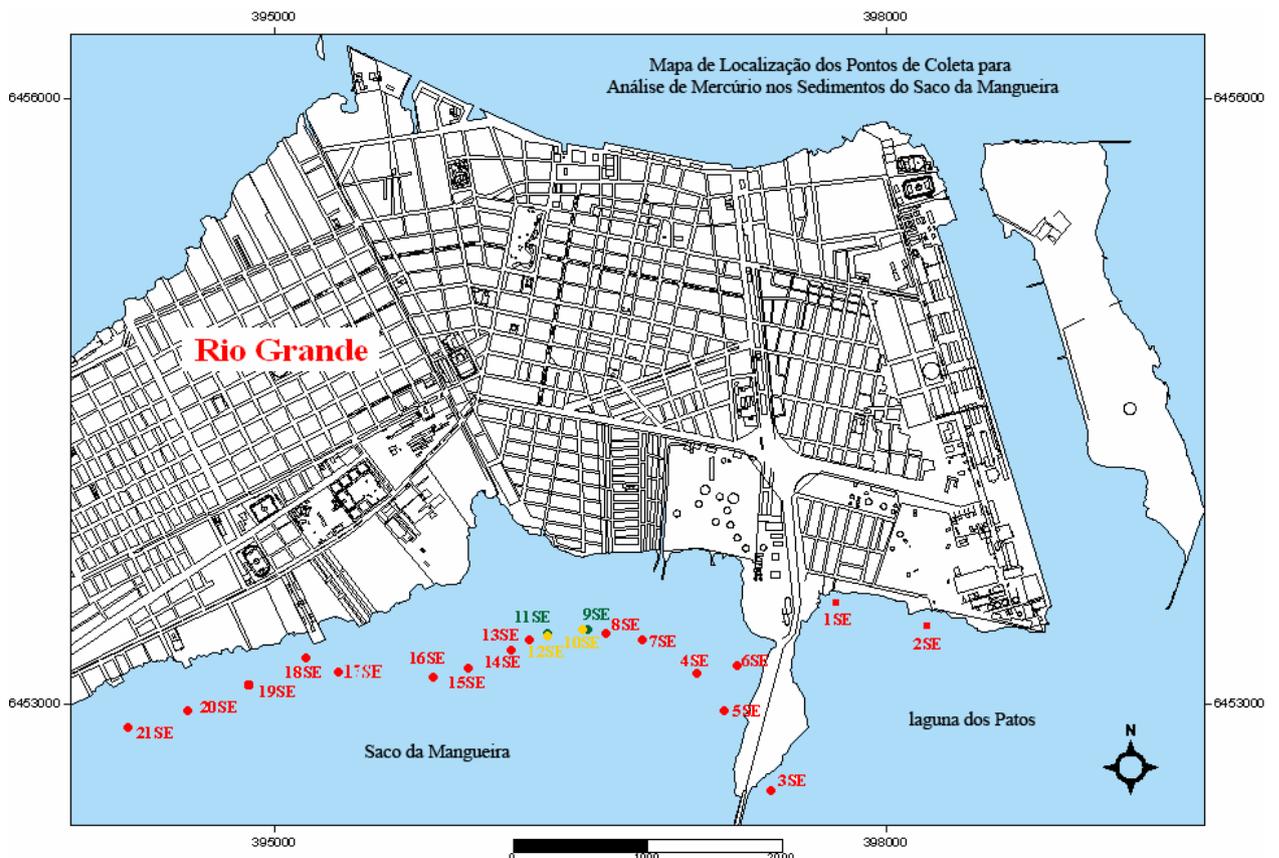
As amostras foram coletadas usando coletor adequado (pá cavadeira) (Fig. 06), acondicionadas em sacos plásticos e, imediatamente identificadas.



**Figura 06- coleta de amostra de material de aterro**

### 3.1.2– Amostragem de sedimentos.

As amostras foram coletadas em 21 pontos ao longo do Saco da Mangueira (Fig. 07), durante o mês de março de 2006.



**Figura 07– Mapa dos pontos da coleta dos sedimentos**

Os endereços localizam-se no continente, os sedimentos foram coletados na frente de cada ponto onde se coletou solo (tabela 3).

**Tabela 3 – Pontos de coleta dos sedimentos do Saco da Mangueira**

<i>PONTO</i>	<i>LOCAL</i>
1 SE	Coroa do Boi
2 SE	Coroa do Boi – perto do esgoto
3 SE	Lado esquerdo da BR392 km 2
4 SE	Lado direito da BR392 (lado da Ipiranga) km 2
5 SE	Refinaria Ipiranga
6 SE	Refinaria Ipiranga
7 SE	Refinaria Ipiranga
8 SE	Rua Lemos de Farias
9 SE	Rua Roberto Kennedy
10 SE	Rua Alm. Tamandaré
11 SE	Rua Alan Kardec
12 SE	Rua Major Carlos Pinto
13 SE	Recicladora Nogueira & Padilha
14 SE	Fábrica Rheingantz
15 SE	Av. Presidente Vargas, 257
16 SE	Residencial Bela Vista
17 SE	Rua Mestre Gerônimo
18 SE	Terreno do quartel 6ºGAC
19 SE	Av. Presidente Vargas, 501
20 SE	Av. Presidente Vargas, 717
21 SE	Ribeiro Coutinho

As amostras foram coletadas na zona onde começa a decantação de material fino, numa profundidade de, aproximadamente, 30cm utilizado-se para isso, um coletor feito no laboratório, de material inerte (polipropileno) (Fig. 08).

**Figura 08 - Coleta de sedimentos**

### **3.1.3 - Amostragem de testemunhos de materiais de aterros.**

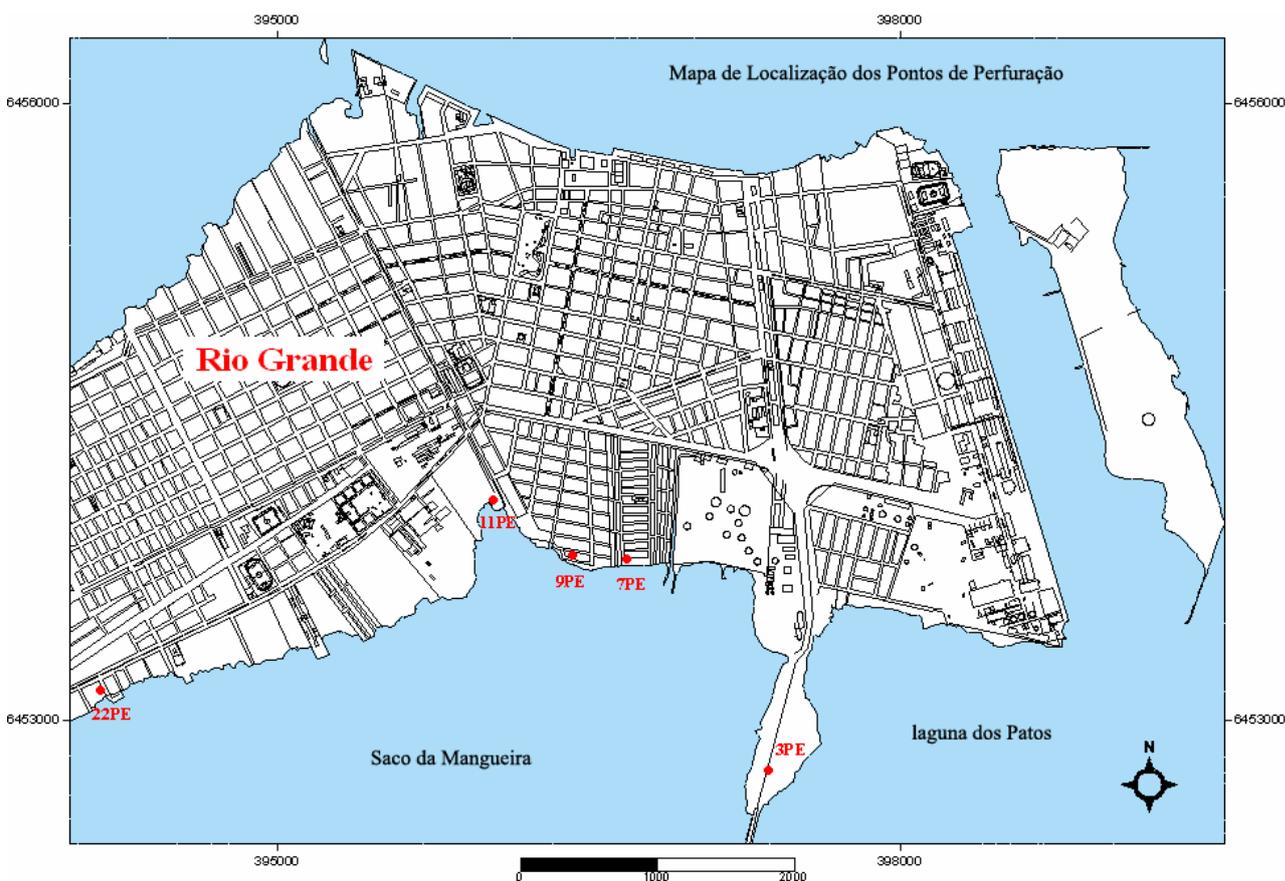
Foram feitas perfurações em cinco pontos selecionados após resultados das análises de mercúrio total em amostras superficiais. Destes, três pontos onde a

média da concentração de Hg no material superficial (0 - 5 cm) e na camada de 5 - 20 cm fosse de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  e dois pontos onde esta média fosse maior do que  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 4).

**Tabela 4– Pontos selecionados para perfuração do material de aterro.**

NÚMERO DO PONTO	LOCALIZAÇÃO
3SO	Lado esq. da BR392 – km 2
7SO	Rua Roberto Kennedy em frente da casa 238
9SO	Rua Alan Kardec entre o nº 1075 e 1083
11SO	Fundo da Reciclagem na av. Pres. Vargas,119
22SO	Rua Ribeiro Coutinho, 72

Perfurou-se nos pontos até o aquífero para padronizar as amostragens, com intervalos de aproximadamente 20 cm (Fig. 09).



**Figura 09 – Mapa da localização dos pontos dos testemunhos dos materiais de aterros**

As amostras de material do aterro foram obtidas com perfurador manual com espiral de 25 centímetros de diâmetro e um cabo de 120 cm (figura 10).



**Figura 10 – Perfuração do material de aterro**

#### **3.1.4 – Amostragem do sedimento das valetas.**

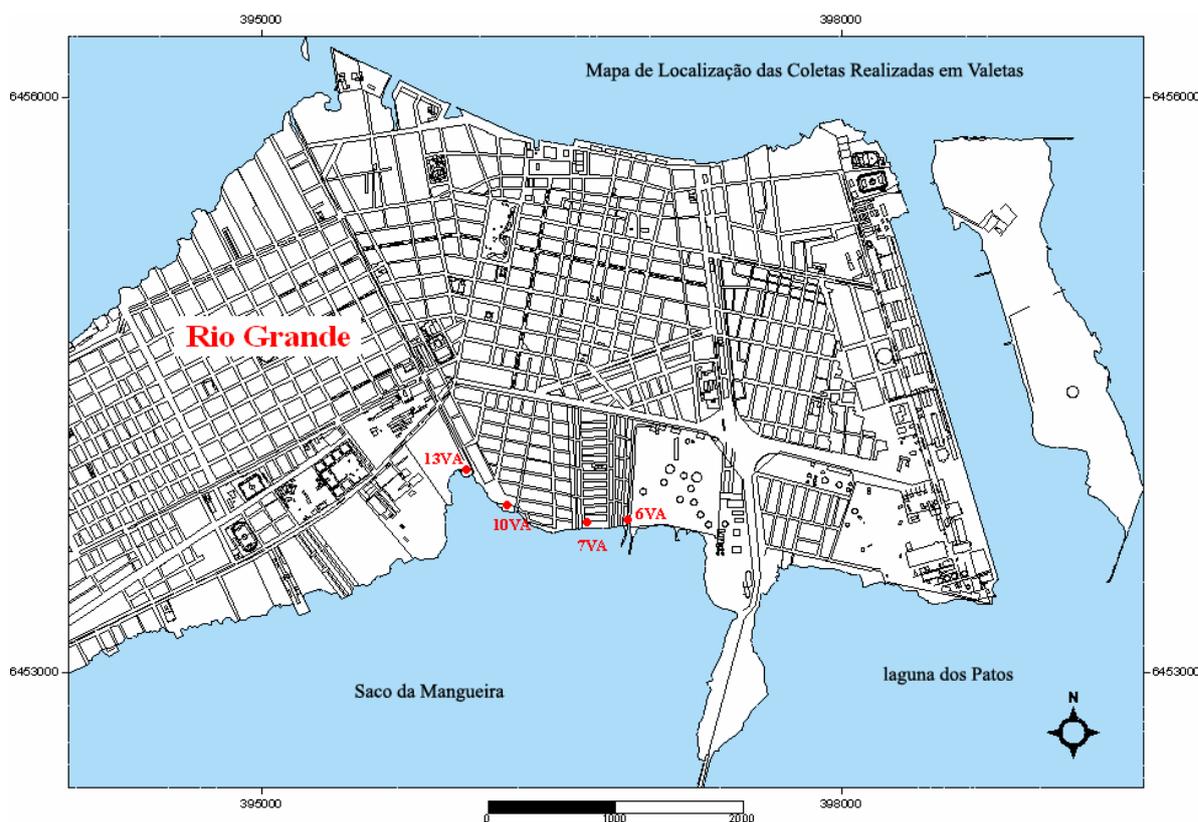
Foram colhidas amostras de sedimento das valetas em três ruas onde são descarregados esgotos de casas individuais e de uma valeta que corria do interior da antiga fábrica Rheingantz, direto para o Saco da Mangueira (Tabela 5).

**Tabela 5 – Pontos de coleta do sedimento das valetas (VA)**

<b>NÚMERO DO PONTO</b>	<b>LOCAL</b>
<b>6VA</b>	<b>Rua Lemos de Farias</b>
<b>7VA</b>	<b>Rua Roberto Kennedy</b>
<b>10VA</b>	<b>Rua Major Carlos Pinto</b>
<b>13VA</b>	<b>Valeta da Fábrica Rheingantz</b>

O material foi recolhido em potes plásticos (polietileno) com tampa, identificado e levado ao laboratório para tratamento e posterior análise.

A figura 11 traz a localização dos locais de coleta dos sedimentos das valetas.



**Figura 11– Mapa da localização das valetas**

### 3.1.5 – Escolha das amostras para submeter ao tratamento de extração não- seqüencial.

Para esta análise, foram escolhidas quatro amostras de material de aterro superficial e três amostras de sedimento com as maiores concentrações de mercúrio total (Tabela 6).

**Tabela 6 – Endereços de amostras selecionadas para extração química não-sequencial.**

NÚMERO	TIPO	LOCAL
11 SO	MATERIAL DE ATERRO	Reciclagem na av. Pres. Vargas,119
16 SO	MATERIAL DE ATERRO	Av. Pres. Vargas, 257
19 SO	MATERIAL DE ATERRO	Horta na av. Presidente Vargas, 501
22 SO	MATERIAL DE ATERRO	Rua Ribeiro Coutinho, 72
7 SE	SEDIMENTO	Fundo Ipiranga
5 SE	SEDIMENTO	Fundo Ipiranga
1 SE	SEDIMENTO	Coroa do Boi

### **3.2 - Tratamento prévio das amostras.**

Neste capítulo são abordados os procedimentos de separação da fração fina das amostras dos materiais dos aterros e sedimentos e preparo das amostras. Ambos até a fase de armazenamento.

#### **3.2.1 – Materiais de aterros.**

No laboratório os materiais de aterros foram distribuídos em bandejas e foram secos em temperatura ambiente. Parcelas representativas de amostra foram recolhidas através da técnica de quartejamento, que consiste em dividir a amostra em partes iguais e tomar iguais quantidades de cada uma delas para compor a alíquota a ser peneirada. A fração fina (silte e argila)  $<63 \mu\text{m}$  foi peneirada de todas as amostras. Este estudo foi realizado com a fração fina do material do aterro, devido ao fato da maioria dos metais pesados estarem ligados a partículas menores (argila e silte). As amostras de fração fina foram maceradas com gral e pistilo de ágata, colocadas em frascos de vidro e identificadas para posterior análise química.

#### **3.2.2 – Sedimentos de fundo do Saco da Mangueira e sedimento das valetas.**

Os sedimentos foram levados para o laboratório e peneirados, por via úmida, através de malha  $<63\mu\text{m}$ , recolhidos, diretamente em placas de Petri e deixados para secar a temperatura ambiente. Após a secagem, os sedimentos foram macerados usando gral e pistilo de ágata. As amostras foram acondicionadas em frascos de vidros e identificadas para posterior análise.

### 3.3 – Procedimentos analíticos.

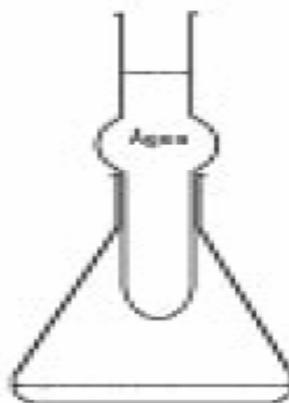
Os recipientes e frascos utilizados na coleta, estocagem, pré-tratamento e análise foram imersos em solução de HNO<sub>3</sub> 10% para eliminação total de metais sendo, logo após, enxaguados vigorosamente com água suprapura e secos.

Todos os compostos químicos usados nos procedimentos analíticos foram de grau suprapuro. A água utilizada para preparação de soluções, de padrões e limpeza foi obtida com sistema milipore.

#### 3.3.1 – Extração de mercúrio total no material de aterro e no sedimento.

Para extração do Hg total das amostras de material de aterro e de sedimento, utilizou-se o método de ZHOU (2000). Foram pesadas 1 g de amostra e transferidas para um reator termo-cinético do tipo “*Cold Finger*” ( Fig. 12) com capacidade de 125mL, onde foram adicionados 20mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: HNO<sub>3</sub> 2:1, o erlenmeyer foi agitado e a mistura foi deixada em repouso por 12 – 15 horas. Em seguida, o erlenmeyer foi colocado em banho-maria a uma temperatura entre 60-70<sup>o</sup>C até que a mistura fosse clarificada, o que ocorre em torno de três horas. O emprego da mistura oxidante bem como o uso do reator termo-cinético possibilitam a elevação da temperatura da digestão das amostras para determinação do Hg total, tornando-a mais eficaz. Após, foi adicionado solução de KMnO<sub>4</sub> 5%, até que a coloração rosa aparecesse e fosse persistente por mais de 15 minutos. Posteriormente foi adicionado à mistura, 5mL de solução de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 5% e deixado em repouso por 24 horas para após, ser diluída até 60mL e deixado em repouso com a finalidade de decantar resíduos sólidos. Em seguida, a mistura foi filtrada, usando para isso filtro para filtração lenta JP41 e foi adicionado às mesmas 50 µL de solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 5%. Após, completou-se volume em balão volumétrico de

100mL com água suprapura. As amostras foram guardadas, em garrafas de polietileno identificadas, e resfriadas, para posterior análise. No momento da análise instrumental, foram adicionadas às amostras gotas de solução de hidroxilamina 2% para a redução do excesso de  $\text{KMnO}_4$ , que foi evidenciado pela perda de coloração da solução.



**Figura 12 – Reator termo-cinético (“Cold Finger”)**

### **3.3.2 - Análise do Carbono Orgânico Total (COT)**

Para a determinação do COT seguiu-se o método descrito em detalhes por GAUDETTE et al. (1974). A amostra foi pesada em um erlenmeyer, seguida da adição de ácido fosfórico com finalidade de retirar os carbonatos, e de aquecimento de todo o conjunto. Após resfriamento adicionou-se a solução oxidante ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e novamente levou-se ao aquecimento. Posteriormente a amostra foi diluída e titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal.

### **3.3.3 – Extração não-sequencial do mercúrio.**

Para a análise da extração não-sequencial de mercúrio, foram efetuadas três extrações com soluções de  $\text{MgCl}_2$   $1\text{mol L}^{-1}$ , EDTA e  $\text{NaNO}_3$   $0,1\text{mol L}^{-1}$ , conforme método descrito em detalhes por WANG et al. (2005). Foram pesados 200mg do

material para análise, transferidos para três tubos de centrífuga de polietileno e, após, foi adicionado ao primeiro tubo, 30mL de solução  $\text{MgCl}_2$   $1\text{ mol L}^{-1}$ , ao segundo tubo, 30mL de solução de EDTA e, finalmente, ao terceiro tubo foi adicionado 30mL de solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, a mistura é agitada por 1 hora para as duas primeiras soluções e por 2 horas para a solução de  $\text{NaNO}_3$  para, logo após, serem centrifugadas a 2800 rpm durante 40 minutos. Após a centrifugação, o sobrenadante, de cada amostra, foi guardado em frascos de polietileno para ser analisado em seguida.

#### **3.3.4 - Análise Granulométrica.**

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica LOG/FURG segundo métodos tradicionais de peneiragem/pipetagem descritos em SUGUIO (1973). A fração maior que 0,062 mm de diâmetro dos sedimentos foi passada por sucessivas peneiras de diferentes malhas. Já a fração menor, foi separada por decantação seguida por sucessivas pipetagens. Os resultados obtidos foram classificados em areia, silte e argila.

#### **3.4 – Procedimentos Instrumentais.**

Foram preparadas soluções-padrão de Hg (2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) a partir de solução-padrão estoque de  $1000\text{ mg L}^{-1}$  de Hg, marca Merck.

Para a determinação de mercúrio em solos e sedimentos foi usado o sistema de vapor frio, acoplado a AAS GBS 932AA, linha analítica - 253,7 nm. Para a redução dos íons do Hg a  $\text{Hg}^0$ , usou-se solução de  $\text{SnCl}_2$  10% em HCl 20%. O mercúrio elementar volátil, formado na reação de redução é carregado por um gás inerte (argônio) para um separador de gás e, finalmente, para uma célula de

absorção que se encontra diante do caminho óptico de uma lâmpada de mercúrio do espectrômetro de absorção atômica GBS 932AA.

O desvio padrão relativo (DPR) para todas as amostras permaneceu abaixo de 6%.

### **3.5 – Método de tratamento de dados.**

A interpretação dos resultados obtidos foi realizada com auxílio da análise de correlação de Pearson e outros recursos de estatística básica (Desvio-padrão, média), utilizando o programa Excel e Statistica 6.0.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Distribuição de mercúrio nos materiais de aterros ao longo da beira do Saco da Mangueira.

Como pode ser observado nas tabelas 7 e 8, todos os pontos estudados apontaram valores na concentração de Hg no material de aterro nos dois intervalos investigados, que mostra que estes estão impactados pelo metal em questão. Segundo REIMANN & CARITAT, 1998, a concentração média mundial de Hg nos solos urbanos é de  $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ . Para a área de estudo, constituída por materiais de aterros, o valor de *background* é de  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  (CAVALCANTE, 2002).

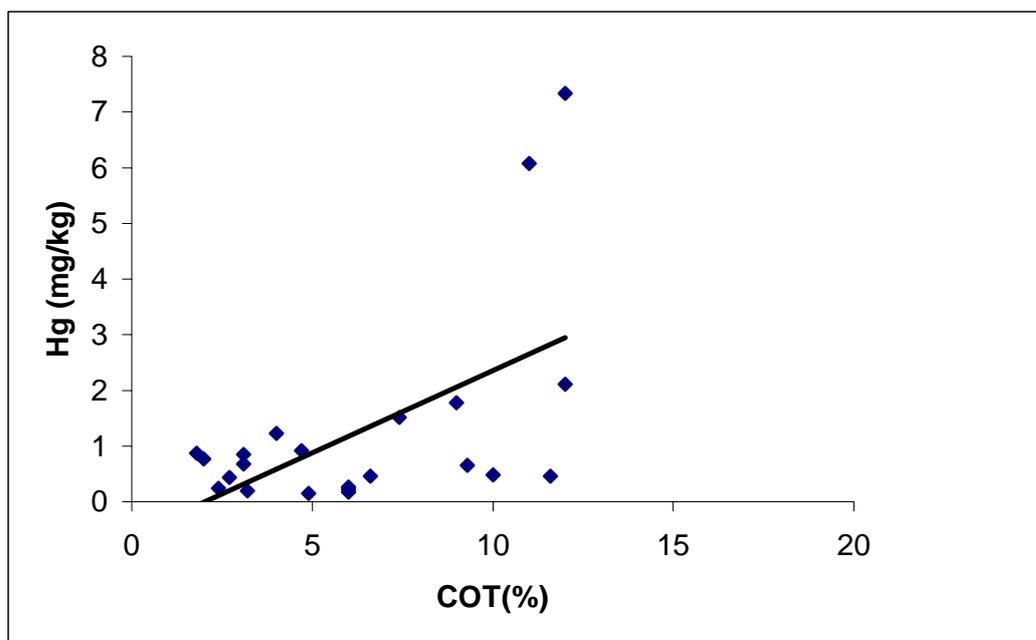
**Tabela 7– Concentração de Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e COT (%) no intervalo 0 – 5cm do material de aterro (SO)**

NÚMERO DO PONTO	Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) Peso seco	COT (%)
1SO	0,85 ± 0,01	3,1
2SO	1,22 ± 0,007	4,0
3SO	0,17 ± 0,001	6,0
4SO	0,21 ± 0,0008	6,0
5SO	0,76 ± 0,008	2,0
6SO	0,26 ± 0,002	6,0
7SO	0,44 ± 0,004	2,7
8SO	0,87 ± 0,005	1,8
9SO	0,67 ± 0,004	3,1
10SO	0,65 ± 0,009	9,3
11SO	2,11 ± 0,022	12,0
12SO	0,48 ± 0,003	10,0
13SO	1,78 ± 0,005	9,0
14SO	0,24 ± 0,005	2,4
15SO	0,19 ± 0,001	3,2
16SO	6,08 ± 0,07	11,0
17SO	0,15 ± 0,002	4,9
18SO	0,46 ± 0,006	6,6
19SO	0,92 ± 0,008	4,7
20SO	7,33 ± 0,02	12,0
21SO	1,51 ± 0,02	7,4
22SO	0,45 ± 0,001	11,6

**Tabela 8 - Concentração de Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e COT (%) no intervalo 5– 20cm do material de aterro (SO)**

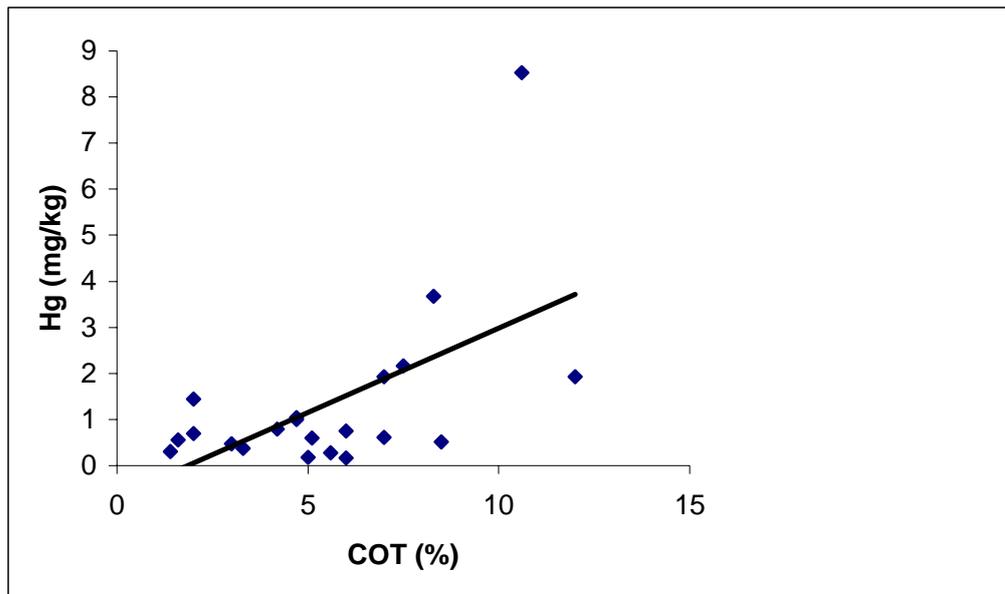
NÚMERO DO PONTO	Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) Peso seco	COT (%)
1SO	0,78 $\pm$ 0,005	4,2
2SO	0,59 $\pm$ 0,002	5,1
3SO	1,0 $\pm$ 0,017	4,7
4SO	0,18 $\pm$ 0,003	5,0
5SO	0,56 $\pm$ 0,009	1,6
6SO	0,27 $\pm$ 0,001	5,6
7SO	1,44 $\pm$ 0,027	2,0
8SO	0,70 $\pm$ 0,006	2,0
9SO	0,46 $\pm$ 0,001	3,0
10SO	0,75 $\pm$ 0,006	6,0
11SO	1,93 $\pm$ 0,019	12,0
12SO	0,51 $\pm$ 0,002	8,5
13SO	1,04 $\pm$ 0,005	4,7
15SO	0,30 $\pm$ 0,004	1,4
16SO	8,53 $\pm$ 0,045	10,6
17SO	0,17 $\pm$ 0,0007	6,0
18SO	0,37 $\pm$ 0,003	3,3
19SO	1,93 $\pm$ 0,014	7,0
20SO	3,67 $\pm$ 0,042	8,3
21SO	0,61 $\pm$ 0,007	7,0
22SO	2,16 $\pm$ 0,004	7,5

O intervalo de 0-5 cm de material de aterro apresentou uma concentração média de mercúrio de  $1,26 \text{ mg kg}^{-1}$  entre as amostras estudadas sendo o menor valor encontrado de  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  e o mais alto de  $7,33 \text{ mg kg}^{-1}$ . O carbono orgânico variou de 1,8 a 12,0%, apresentando uma média de 6,3%. Foi encontrada correlação significativa ( $r= 0,55$ ,  $p<0,05$ ) entre o carbono orgânico e a concentração de mercúrio no material de aterro superficial (0 - 5 cm) como pode ser visto na figura 13. Existe menor associação entre a matéria orgânica e o Hg neste intervalo, apesar de apresentar um maior teor de carbono orgânico, quando comparado com o intervalo seguinte (5 - 20 cm). Por se tratar de solos modificados, as propriedades físicas e químicas, provavelmente, estão alteradas, o que pode estar influenciando na forma de ligação do Hg.



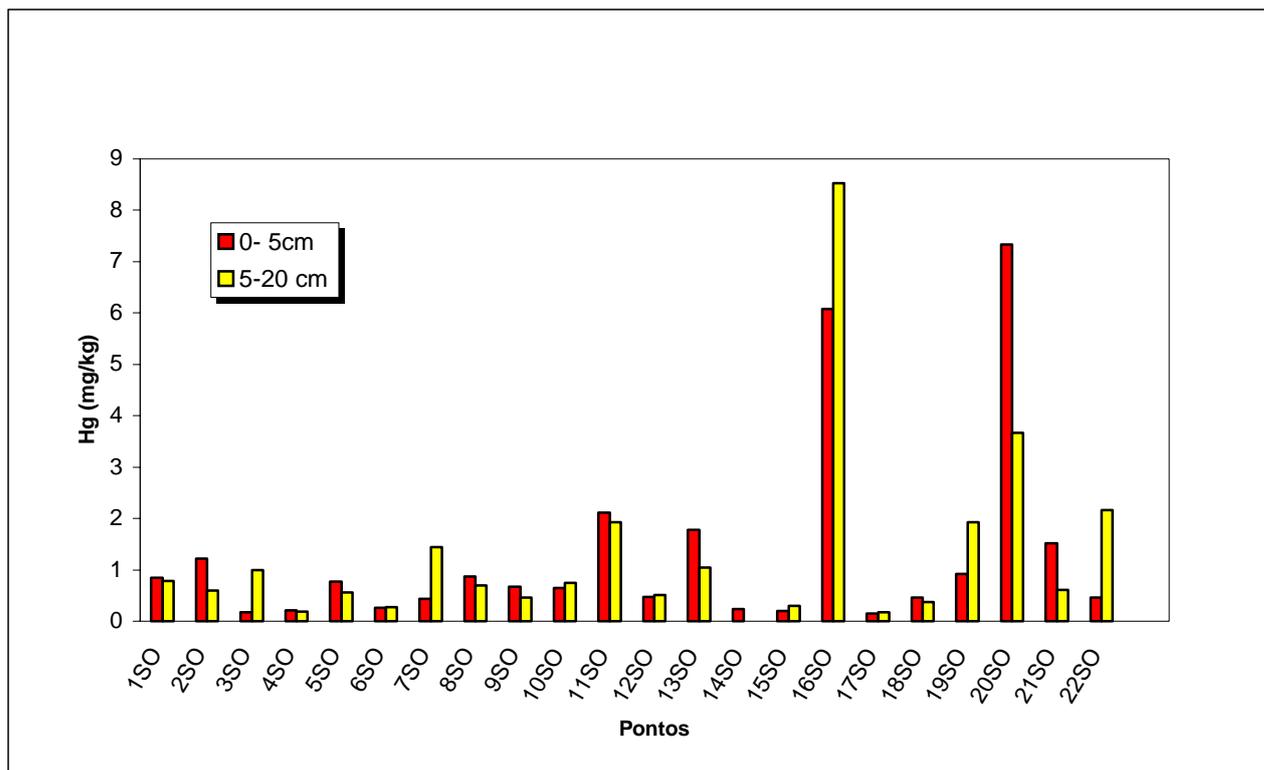
**Figura 13 – Distribuição de COT versus concentração de Hg em materiais de aterros (0 - 5 cm)**

Nos intervalo de 5 - 20 cm, a média da concentração de Hg total foi de 1,33 mg kg<sup>-1</sup>, sendo o menor valor encontrado de 0,17mg kg<sup>-1</sup> e o maior de 8,53 mg kg<sup>-1</sup>. A concentração de carbono orgânico variou de 1,4 a 10,6%, apresentando uma média de 5,5%. Foi encontrada correlação significativa ( $r=0,57$ ,  $p < 0,05$ ) entre o carbono orgânico e a concentração de mercúrio no intervalo de 5 – 20 cm de material de aterro como mostra a figura 14. O que demonstra que a distribuição de Hg está mais associada com o teor de matéria orgânica, na maioria dos locais estudados, que na camada superficial (0 - 5 cm) do material.



**Figura 14 – Distribuição de COT versus concentração de Hg em materiais de aterros (5 - 20 cm)**

Conforme podemos observar na figura 15, existe coerência entre os resultados encontrados nos dois intervalos ( $r = 0,81$ ,  $p < 0,05$ ) o que pode ser devido ao fato da diferença de profundidade das amostras não ser muito grande a ponto de se verificar grandes diferenças na concentração de Hg. As localizações de cada ponto podem ser encontradas na tabela 2.



**Figura 15 – Concentração de Hg nos materiais de aterros na beira do Saco da Mangueira nos intervalos (0 – 5 cm e 5 – 20 cm)**

Em dois pontos (16SO e 20SO) a concentração de mercúrio encontrada foi superior a dos outros pontos estudados na beira do Saco da Mangueira. O que caracteriza cada um destes pontos é que o primeiro se localiza ao lado da antiga fábrica Rheingantz, formado por aterro e lixo, enquanto o segundo, é uma horta. Por se localizar na superfície, o Hg está mais disponível, mais acessível, o que torna mais perigoso no que se refere à saúde humana.

No ponto 16SO (Av. Presidente Vargas, 257), a concentração mais alta de Hg ( $8,53 \text{ mg kg}^{-1}$ ), foi encontrada no intervalo de 5 a 20cm de profundidade. Convém salientar que no intervalo de 0 – 5cm, a concentração de Hg obtida é próxima deste valor ( $6,08 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Esta área se mostrou bastante impactada por Hg, cuja fonte provável é o material utilizado para formação deste aterro. Este local é constituído por solo muito escuro, com restos de vegetação e muito lixo. Neste ponto, nos dois intervalos (0 - 5 e 5 – 20 cm), o carbono orgânico se comportou, praticamente, da mesma maneira, onde foram encontrados valores próximos (11,0% e 10,6% ).

No ponto 20 SO (Horta na av. Presidente Vargas, 501), a concentração mais alta de Hg total, encontrada no intervalo de 0-5cm do solo, foi de  $7,33 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo que o teor de carbono orgânico neste intervalo foi de 12,0%. No intervalo de 5 – 20 cm de profundidade, a concentração de Hg total foi de  $3,67 \text{ mg kg}^{-1}$ , indicando que a camada superficial do solo se encontra alterada pela presença de Hg. O teor de carbono orgânico neste intervalo foi de 8,3%. Devido ao fato de se tratar de uma horta, este Hg pode ser oriundo de algum produto utilizado para o preparo do solo para o plantio.

O presente estudo apontou valores na concentração de Hg nos aterros da beira do Saco da Mangueira que chegaram a  $8,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Estudos anteriores já haviam reportado concentrações elevadas de Hg nestes aterros. MIRLEAN et al. (2003) em seu estudo havia apontado como provável fonte de mercúrio, os aterros constituídos por uma mistura de lixo doméstico e sedimento da laguna, chegando a ser enriquecidos em mercúrio até  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerando o fato de que o mercúrio normalmente concentra na fração fina do sedimento, esta concentração pode ser muito mais alta. No presente trabalho, em alguns locais esta concentração chegou a ser o dobro do valor informado anteriormente.

Quanto ao tipo de impacto, verificou-se que os pontos situados nos locais sob influência de impacto do tipo 3 e 4, hortas e área sob influência da antiga fábrica Rheingantz, respectivamente, apresentaram maior concentração de mercúrio total nos dois intervalos analisados, como pode ser visto na tabela 9.

Os pontos localizados na antiga fábrica Rheingantz (12SO, 13SO, 14SO e 15SO), não apresentaram os maiores teores de Hg total, como era esperado por acreditar-se que eram utilizados no processamento da fábrica produtos químicos contendo mercúrio, o que não pôde ser comprovado devido à falta de documentos referentes a este tema.

**Tabela 9 – Relação entre a concentração de Hg total, os pontos estudados e o tipo de impacto no material de aterro.**

TIPO DE IMPACTO	NÚMERO DO PONTO	CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) NO INTERVALO DE 0 – 5cm		CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) NO INTERVALO DE 5 – 20cm	
		MENOR	MAIOR	MENOR	MAIOR
1	3SO, 4SO, 5SO	0,17	0,76	0,18	1,0
2	6SO, 7SO, 8SO, 9SO, 10SO, 17SO, 18SO, 19SO, 22SO	0,15	1,22	0,17	2,16
3	20SO, 21SO	1,51	7,33	0,61	3,67
4	11SO, 12SO, 13SO, 14SO, 15SO, 16SO	0,19	6,08	0,30	8,53

O que foi observado neste estudo é que mesmo não havendo na região atividades de mineração encontramos em alguns pontos concentrações de mercúrio maiores que as informadas por BASTOS et al. (2006) em seu estudo na bacia do Rio Madeira, Amazônia, no qual investigou o mercúrio em diversos ambientes (sedimentos de rio, solo, material em suspensão e peixes) e encontrou concentrações de mercúrio nos solos próximos ao Rio Madeira que variaram de  $0,0348 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $0,366 \text{ mg kg}^{-1}$  e concentrações maiores que  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  em solos perto da cidade de Porto Velho e que provavelmente é um legado da grande atividade mineira de ouro que existia na área, como também as emissões para a atmosfera como sugerido por resultados prévios de MALM et al. (1990).

CAVALCANTE (2002), em seu estudo, citou dois pontos que apresentaram como níveis de mercúrio mais altos nos solos superficiais (0 - 5 cm), valores que ficaram em  $1,037 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $1,028 \text{ mg kg}^{-1}$  no Saco da Mangueira.

#### **4.2 – Distribuição do mercúrio ao longo do perfil do material de aterro.**

Baseado nos resultados das análises da concentração de mercúrio total foram escolhidos cinco pontos para perfurações e, posterior coleta das amostras de solo, conforme pode ser visto na tabela 10. Destes, três pontos onde a média da concentração de Hg no solo superficial (0 a 5 cm) e na camada de 5 – 20 cm fosse

de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  e dois pontos onde esta média fosse maior do que  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Tabela 10 – Pontos seleccionados para perfuração do material de aterro e a média da concentração de Hg nos intervalos (0 – 5 e 5 – 20 cm)**

NÚMERO DE PONTO	LOCALIZAÇÃO	MÉDIA DA CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) NO INTERVALO 0 – 5cm	Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) NO INTERVALO 5 – 20cm
3SO	Lado esq. da BR 392 km 2	0,58	0,17	1,00
7SO	Rua Roberto Kennedy, 238	0,94	0,44	1,44
9SO	Rua Alan Kardec entre 1075 e 1083	0,57	0,67	0,46
11SO	Recicladora Av. Pres. Vargas, 119	2,02	2,11	1,93
22SO	Rua Ribeiro Coutinho, 72	1,31	0,45	2,16

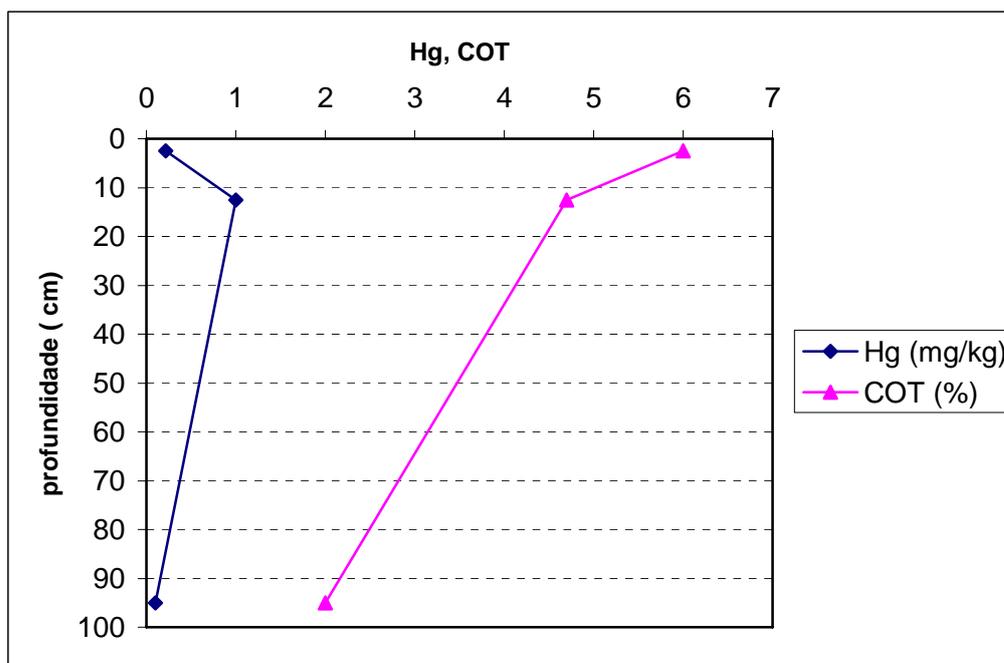
A seguir, serão apresentados os resultados obtidos após a análise de Hg total nas perfurações do material de aterro.

#### 4.2.1 – Distribuição de mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 3SO

Local constituído por solo escuro na camada superficial e mais claro a partir de aproximadamente 20cm de profundidade, com algumas pedras. Foram coletadas amostras, até o aquífero, nos intervalos de 0 -5 cm, 5 –20 cm e 85 –105 cm de solo (tabela 11), onde se verificou valores na concentração de Hg de 0,21; 1,0 e 0,10  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente(Fig. 16).

**Tabela 11 – Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 3SO**

PROFUNDIDADE (cm)	Hg TOTAL ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	COT (%)
0 – 5	0,21	6,0
5 – 20	1,0	4,7
85 - 105	0,10	2,0



**Figura 16 – Distribuição de Hg e COT ao longo do perfil do material de aterro da perfuração do ponto 3SO.**

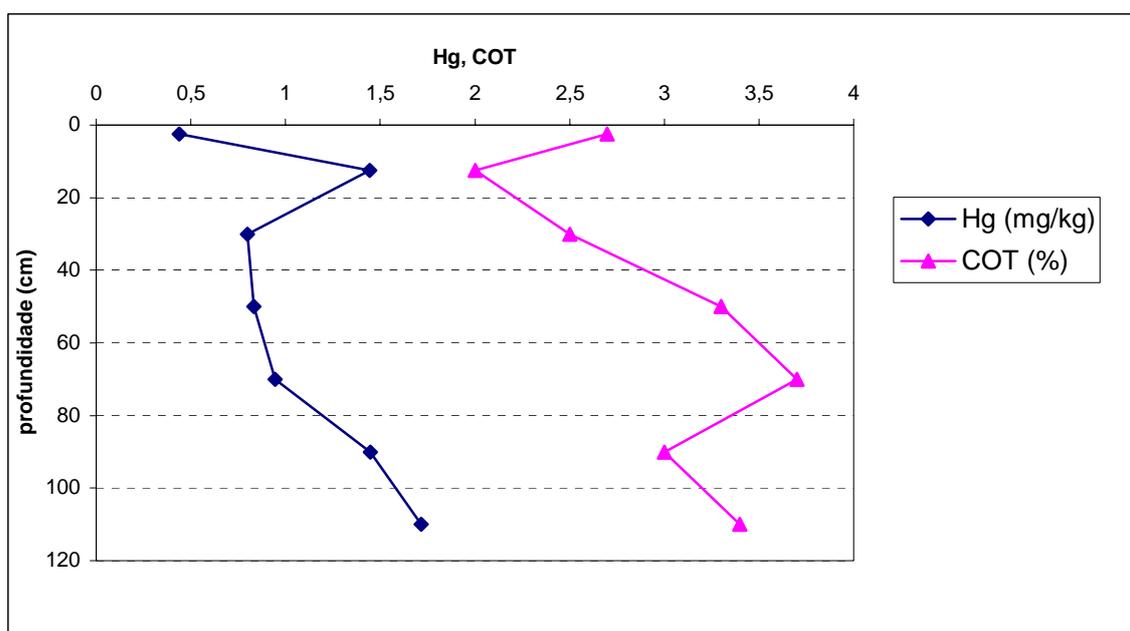
O pico na concentração de mercúrio no intervalo de 5 a 20 cm pode ser referente a depósitos antigos, pois este ponto localiza-se na BR392 ao lado da Coroa do Boi, o que pode explicar, também, o maior teor de carbono orgânico no solo superficial(6%), apresentando uma média de 4,2%.

#### **4.2.2 - Distribuição de mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 7SO**

Local constituído por solo não muito escuro, com muito lixo e inclusões. Foram coletadas amostras até o aquífero, nos intervalos de 0 - 5, 5 - 20, 20 - 40, 40 - 60, 60 - 80, 80 -100 e 100 -120cm (tabela 12). Neste ponto, como pode ser visto na figura 17, nos primeiros 20 cm, temos um pico na concentração de Hg ( $1,44 \text{ mg kg}^{-1}$ ), depois no intervalo de 20 - 40 cm do solo, temos uma queda na concentração ( $0,80 \text{ mg kg}^{-1}$ ), se elevando novamente a partir dos 60 cm em direção ao aquífero onde atinge o valor de  $1,72 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Tabela 12 – Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 7SO**

PROFUNDIDADE (cm)	Hg TOTAL (mg kg <sup>-1</sup> )	COT (%)
0 – 5	0,44	2,7
5 – 20	1,44	2,0
20 – 40	0,80	2,5
40 – 60	0,83	3,3
60 – 80	0,95	3,7
80 – 100	1,45	3,0
100 - 120	1,72	3,4



**Figura 17 - Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do material de aterro da perfuração do ponto 7SO.**

O comportamento na distribuição do Hg mostra que ou o Hg migrou para camadas mais profundas ou que neste ponto pode se tratar de uma contaminação por Hg mais antiga. Neste local podemos perceber claramente a influência antropogênica nas margens do Saco da Mangueira pela quantidade de lixo depositado na enseada. O carbono orgânico teve uma média de 2,9%, sendo que no intervalo de 0-5 cm de profundidade onde foi encontrada a menor concentração de mercúrio (0,44 mg kg<sup>-1</sup>), o carbono orgânico teve valor de 2,7%. Neste ponto

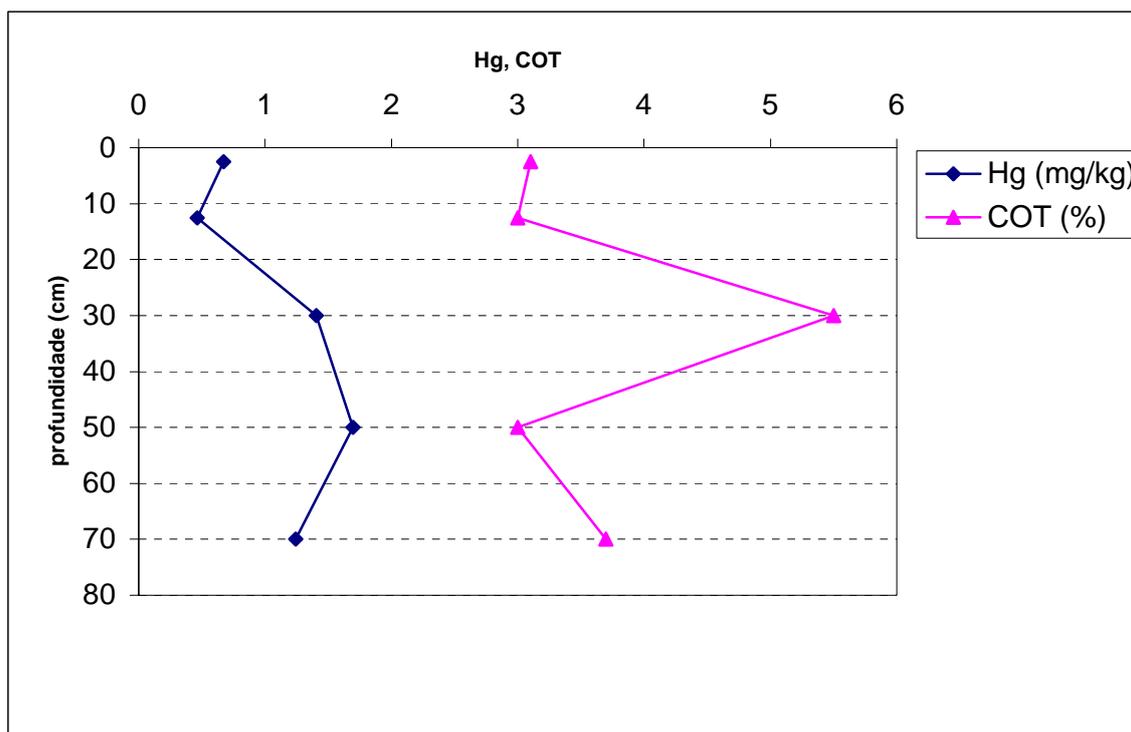
observou-se que o mercúrio concentrou mais na profundidade de solo onde o teor de matéria orgânica foi maior. A distribuição do Hg mostra que a concentração neste ponto não está fortemente associada com a matéria orgânica, provavelmente se trata de deposições antigas de materiais contendo Hg ou ainda influência do próprio ambiente do saco da Mangueira devido ao fato deste aterro situar-se, praticamente, no mesmo nível das águas.

#### **4.2.3 - Distribuição de mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 9SO**

Local constituído por material de resto de construção e solo muito modificado. Foram coletadas amostras até o aquífero nos intervalos de 0 - 5, 5 - 20, 20 - 40, 40 - 60 e 60 - 80 cm (tabela 13). Neste ponto, a concentração de mercúrio no intervalo de 0 - 5 cm é baixa ( $0,67 \text{ mg kg}^{-1}$ ) tem uma leve queda no intervalo seguinte do solo ( $0,46 \text{ mg kg}^{-1}$ ), voltando a aumentar até a profundidade de 60 cm ( $1,70 \text{ mg kg}^{-1}$ ). No aquífero (60 - 80 cm) a concentração diminui um pouco (Fig. 18).

**Tabela 13 – Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 9SO**

<b>PROFUNDIDADE (cm)</b>	<b>Hg TOTAL (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>COT (%)</b>
<b>0 - 5</b>	<b>0,67</b>	<b>3,1</b>
<b>5 - 20</b>	<b>0,46</b>	<b>3,0</b>
<b>20 - 40</b>	<b>1,41</b>	<b>5,5</b>
<b>40 - 60</b>	<b>1,70</b>	<b>3,0</b>
<b>60 - 80</b>	<b>1,24</b>	<b>3,7</b>



**Figura 18 - Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do material de aterro da perfuração do ponto 9SO.**

A distribuição de Hg, neste ponto, é maior nas camadas mais profundas do solo, o que pode ser devido ao fato deste local se encontrar bastante alterado, tendo a superfície coberta por restos de materiais de construções. A maior concentração de matéria orgânica, também é maior no intervalo de 20 – 40 cm do solo. O carbono orgânico teve uma média de 3,7%.

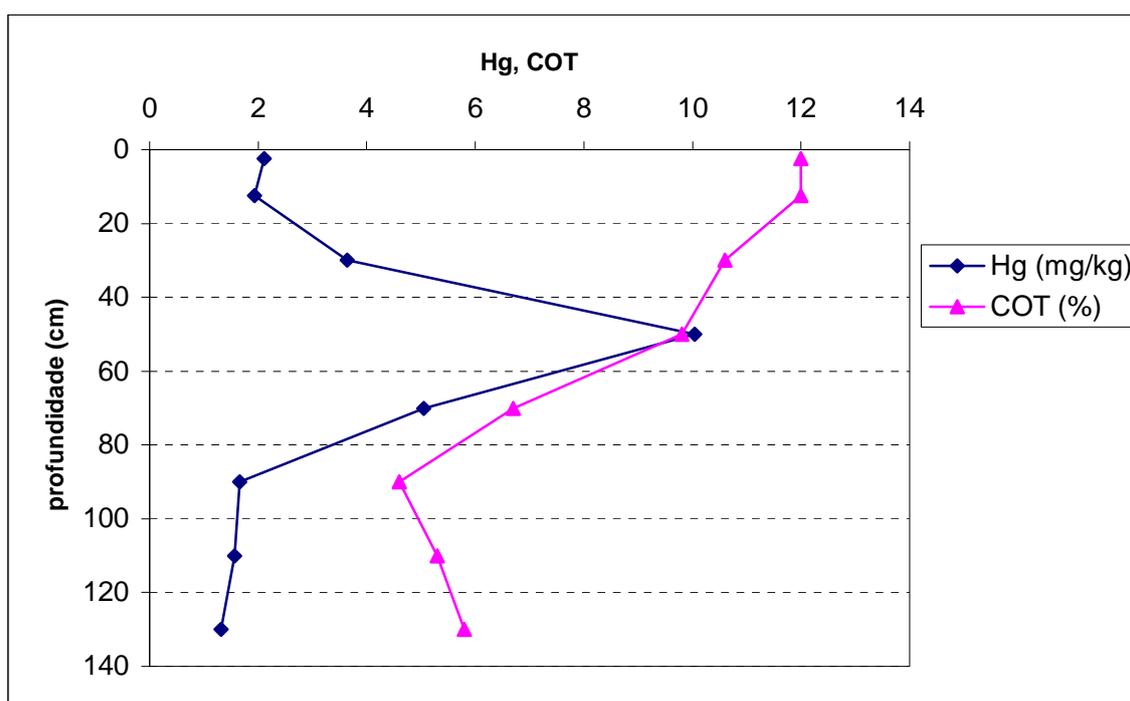
#### **4.2.4 - Distribuição de mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 11SO**

Local constituído por solo arenoso, escuro, coberto por muita vegetação e com muito lixo, inclusive nas camadas mais profundas do solo. Foram coletadas amostras de solo até o aquífero nos intervalos de 0 - 5, 5 - 20, 20 - 40, 40 - 60, 60 - 80, 80 - 100, 100 - 120 e 120 – 140 cm (tabela 14). A camada superficial do solo apresenta concentração de mercúrio de  $2,11 \text{ mg kg}^{-1}$  e, esta diminui um pouco no

intervalo seguinte, voltando a aumentar até o intervalo entre 40 – 60 cm de profundidade de solo, onde tem um pico na concentração ( $10,04\text{mg kg}^{-1}$ ), depois a concentração diminui gradativamente até atingir o aquífero ( $1,31\text{ mg kg}^{-1}$ ), como está representado na figura 19.

**Tabela 14 – Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 11SO**

PROFUNDIDADE (cm)	Hg TOTAL ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	COT (%)
0 – 5	2,11	12,0
5 – 20	1,93	12,0
20 – 40	3,63	10,6
40 – 60	10,04	9,8
60 – 80	5,05	6,7
80 – 100	1,65	4,6
100 – 120	1,57	5,3
120 - 140	1,31	5,8



**Figura 19 - Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do material de aterro da perfuração do ponto 11SO**

Este ponto merece destaque, não pela concentração de mercúrio encontrado nas camadas mais superficiais, mas sim pelo valor encontrado na camada mais profunda do solo (40 – 60 cm) em torno de  $10,0\text{ mg kg}^{-1}$ . Este ponto se localiza no

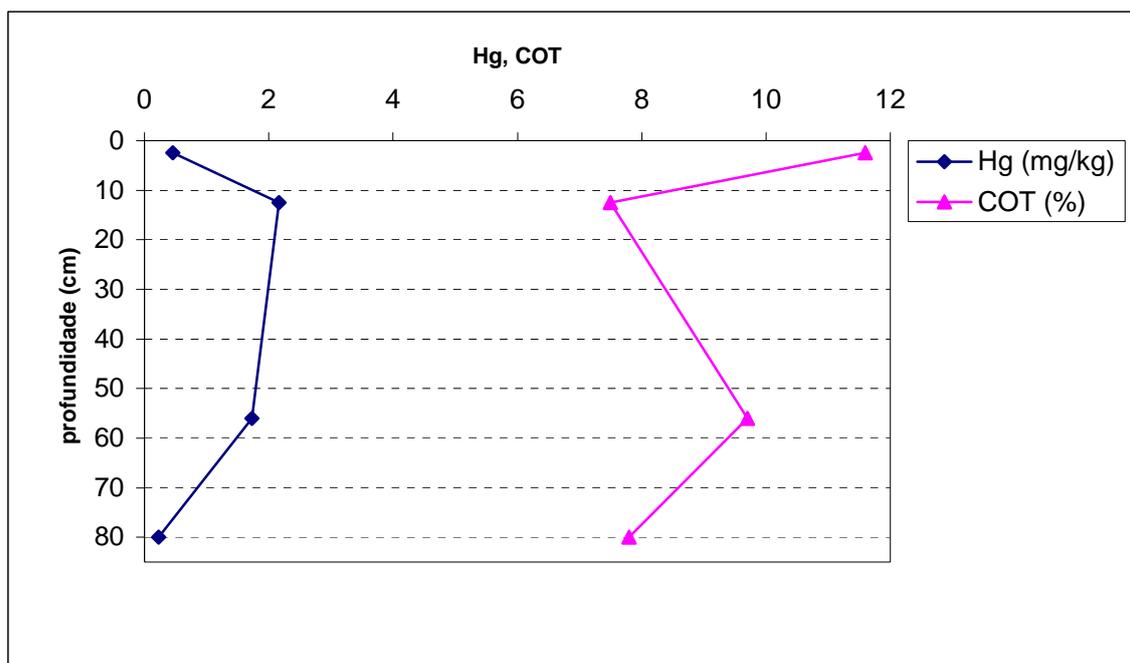
fundo de uma reciclagem, ao lado da antiga fábrica Rheingantz, nas margens do Saco da Mangueira, com um terreno constituído por muito lixo. Este pode ser um lixo mais rico em Hg que foi depositado primeiro, nas camadas mais profundas do solo no local, o que poderia explicar a maior concentração de Hg total no intervalo de 40 – 60 cm. O carbono orgânico teve uma média de 8,3%, sendo que o valor observado no intervalo que apresentou a maior concentração de Hg, foi de 9,8%.

#### **4.2.5 - Distribuição de mercúrio no perfil do material de aterro do ponto 22SO**

Local constituído por lixo e solo escuro na camada superficial e mais claro nas camadas mais profundas. Foram coletadas amostras de solo até o aquífero nos seguintes intervalos: 0 - 5, 5 – 20 cm(amostra de material mais superficial), 20 – 56 cm (uma amostra de solo de profundidade intermediária) e 56 – 80 cm(aquífero) (tabela 15). No intervalo de 0 – 5 cm, a concentração de Hg foi de  $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$ . A concentração mais alta de mercúrio foi encontrada no intervalo entre 5 – 20 cm de material de aterro ( $2,16 \text{ mg kg}^{-1}$ ), nas camadas mais profundas, a concentração diminui até o intervalo de 56 – 80 cm( $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Fig. 20).

**Tabela 15 – Concentração do Hg total e COT no perfil do material de aterro do ponto 22SO**

<b>PROFUNDIDADE (cm)</b>	<b>Hg TOTAL (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>COT (%)</b>
<b>0 – 5</b>	<b>0,45</b>	<b>11,6</b>
<b>5 – 20</b>	<b>2,16</b>	<b>7,5</b>
<b>20 – 56</b>	<b>1,73</b>	<b>9,7</b>
<b>56 - 80</b>	<b>0,23</b>	<b>7,8</b>



**Figura 20 - Distribuição do Hg e COT ao longo do perfil do material de aterro da perfuração do ponto 22SO**

Os resultados obtidos neste local mostram que o Hg não está homogeneamente distribuído ao longo do perfil e que esta distribuição do Hg não está relacionada com o conteúdo de matéria orgânica. O teor de Hg mais elevado na camada intermediária do perfil indica um acúmulo de Hg nesta profundidade o que pode ser devido ao material depositado para formação do aterro ou uma migração do Hg que sugere uma maior concentração no intervalo de 5 – 20 cm migrando lentamente com um pequeno teor atingindo o aquífero. O alto teor de matéria orgânica na superfície do material de aterro pode ser devido ao fato deste ponto se situar ao lado de um supermercado. A média do carbono orgânico neste perfil foi de 9,1%.

### 4.3 – Caracterização granulométrica dos materiais de aterros na beira do Saco da Mangueira.

A textura é um parâmetro importante na discussão sobre a distribuição e retenção de poluentes pelos solos e se refere à proporção das frações areia, silte e argila presente. Solos muito arenosos permitem a lixiviação com mais facilidade enquanto os solos muito argilosos reduzem a lixiviação, principalmente de cátions, entre os quais estão incluídos os metais pesados (ZANELLO, 2006).

Baseado nos resultados da análise de mercúrio nas perfurações foram selecionados dois pontos para serem submetidos à análise granulométrica, o ponto 7SO e o ponto 11SO.

Conforme pode ser visto na tabela 10, trata-se de um material em sua maioria arenoso. Nos materiais de aterros estudados, podemos observar que o Hg apresentou uma tendência a se concentrar nas camadas mais profundas.

No estudo das camadas superficiais, o Hg apresentou uma tendência a concentrar mais no intervalo de 5 – 20 cm. Nos perfis dos materiais de aterros estudados, esta tendência se confirmou, mostrando uma distribuição maior nas camadas abaixo de 20 cm. Isto pode ser devido ao fato de se tratar de um solo com um teor de material arenoso que variou de 83,92 a 91,05%(Tabela 16), o que possibilitou a migração do Hg para camadas mais profundas dos solos em estudo.

**Tabela 16 – Composição Granulométrica dos materiais de aterros na beira do Saco da Mangueira (Pontos 7SO e 11SO).**

PONTO	PROFUNDIDADE(cm)	SILTE (%)	ARGILA (%)	TOTAL DE FINOS (%)
7SO	40 - 60	4,1	11,98	16,08
	60 - 80	3,7	10,41	14,11
	80 - 100	1,85	13,34	15,19
11SO	20 - 40	4,09	11,63	15,72
	40 - 60	2,08	6,87	8,95
	60 - 80	4,3	11,66	15,96

No presente trabalho, nas camadas mais superficiais, temos aterros remanejados constantemente, onde os moradores depositaram, recentemente, materiais como restos de construção, por este motivo podem não representar, fielmente, a situação no local, sendo, portanto, nas camadas de solo mais profundas onde encontramos uma deposição mais antiga, o que pode nos dar uma idéia melhor da situação do Hg neste local.

Os resultados encontrados no presente trabalho nos pontos nos quais foi feita uma investigação através de perfurações com o objetivo de coletar amostras nas camadas mais profundas do solo, apontam para uma tendência na distribuição vertical do Hg apresentando, na maioria dos pontos, um pico máximo na camada de solo entre 20 e 60 cm de profundidade. A tabela 17 traz a concentração de Hg mais alta observada em cada ponto e a profundidade na qual foi encontrada.

**Tabela 17 – Maior concentração de Hg observada e a profundidade do material de aterro na qual foi encontrada.**

<b>PONTO</b>	<b>PROFUNDIDADE (cm)</b>	<b>Hg (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>3 SO</b>	<b>5 - 20</b>	<b>0,999</b>
<b>7 SO</b>	<b>100 - 120</b>	<b>1,717</b>
<b>9 SO</b>	<b>40 - 60</b>	<b>1,694</b>
<b>11 SO</b>	<b>40 - 60</b>	<b>10,038</b>
<b>22 SO</b>	<b>5 - 20</b>	<b>2,163</b>

Esta tendência na distribuição vertical do Hg, já tinha sido observado por CONCEIÇÃO, 2005, que em seu trabalho encontrou em seus perfis de solo um pico máximo de concentração na camada intermediária entre 30 e 60 cm de profundidade, observando que, em geral, o mercúrio mostra concentrações mais

baixas na superfície em virtude de sua lixiviação para camadas inferiores ou por sua volatilização para a atmosfera.

Além disso, Rio Grande é uma cidade sujeita à ocorrência de chuvas ácidas devido, por exemplo, à localização de indústrias de fertilizantes. MIRLEAN et al. (1999) reportou valores de pH registrados para as chuvas gerais na cidade de Rio Grande entre 3,6 e 7,8, sendo que 5,2 é o valor considerado como o background do pH para as chuvas da região. Estas condições geradoras de chuva ácida foram apontadas como, provavelmente de origem local.

Isto acarreta uma diminuição no pH do meio o que pode ocasionar uma transformação no Hg presente nas camadas mais superficiais do solo, para uma forma que seja mais facilmente libertada. A literatura em geral, afirma que o pH do solo deve exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade de metais pesados nos solos (ALLOWAY, 1993; FERREIRA et al., 2001).

#### **4.4 – Distribuição de mercúrio nos sedimentos superficiais do Saco da Mangueira.**

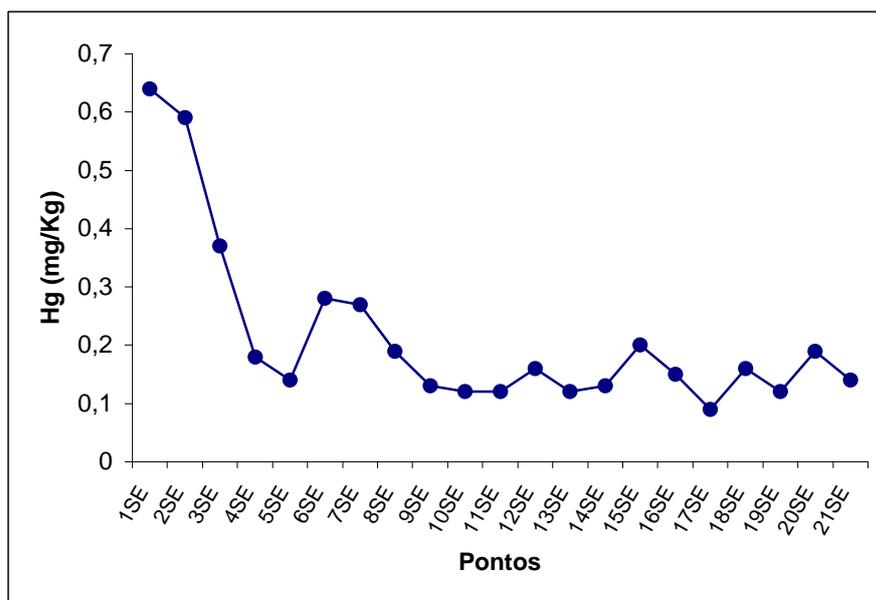
A tabela 18 apresenta os pontos de coleta de sedimentos no Saco da Mangueira e seus respectivos valores da concentração de Hg total e COT.

**Tabela 18 – Distribuição de mercúrio e carbono orgânico no sedimento do Saco da Mangueira**

NÚMERO DO PONTO	Hg (mg kg <sup>-1</sup> ) Peso seco	COT (%)
1SE	0,64 ± 0,01	4,0
2 SE	0,59 ± 0,005	4,4
3 SE	0,37 ± 0,004	4,0
4 SE	0,18 ± 0,002	2,0
5 SE	0,28 ± 0,004	4,0
6 SE	0,27 ± 0,006	5,0
7 SE	0,14 ± 0,004	4,0
8 SE	0,19 ± 0,003	2,4
9 SE	0,13 ± 0,0006	5,3
10 SE	0,12 ± 0,003	1,0
11 SE	0,12 ± 0,002	4,0
12 SE	0,16 ± 0,0006	3,0
13 SE	0,12 ± 0,004	3,0
14SE	0,13 ± 0,003	4,0
15 SE	0,20 ± 0,005	2,0
16SE	0,15 ± 0,003	4,0
17SE	0,09 ± 0,002	3,2
18SE	0,16 ± 0,001	4,2
19SE	0,12 ± 0,003	4,0
20 SE	0,19 ± 0,003	4,2
21 SE	0,14 ± 0,004	4,1

Os sedimentos apresentaram variação na concentração do Hg total de 0,09 mg kg<sup>-1</sup> a 0,64 mg kg<sup>-1</sup> com uma concentração média de 0,21 mg kg<sup>-1</sup>.

No presente estudo, os pontos onde foram encontradas as maiores concentrações de mercúrio (Fig. 21), estão localizados na Coroa do Boi, apesar de não ter sido observado valor tão elevado quanto o reportado por CAVALCANTE, (2002) que estudou os sedimentos superficiais do estuário da Lagoa dos Patos e citou dois pontos no Saco da Mangueira como apresentando níveis relativamente altos de mercúrio (0,18 mg kg<sup>-1</sup> e 0,21 mg kg<sup>-1</sup>) e os pontos situados na Coroa do Boi como sendo área de alta concentração de mercúrio (8,05 mg kg<sup>-1</sup>).



**Figura 21 - Distribuição de mercúrio nos sedimentos do Saco da Mangueira (para localizar os pontos veja figura 06).**

Os dados obtidos no presente estudo vêm confirmar o que foi reportado por outros autores (CAVALCANTE, 2002; MIRLEAN, 2003; CONCEIÇÃO, 2005) em trabalhos anteriores, pois mesmo a uma distância maior da margem (~100m) o sedimento está afetado por mercúrio o que pode estar relacionado com material lixiviado dos aterros na beira do Saco da Mangueira, além de descarga de esgotos domésticos, hospitalares e industriais de pequeno e grande porte. Esses efluentes têm fundamental importância, além de se constituírem em fontes orgânicas e metálicas, podem, pelo aumento da matéria orgânica, determinar o aumento da retenção metálica e assim incrementar indiretamente os níveis de contaminação dos sedimentos (GRANATO, 2005).

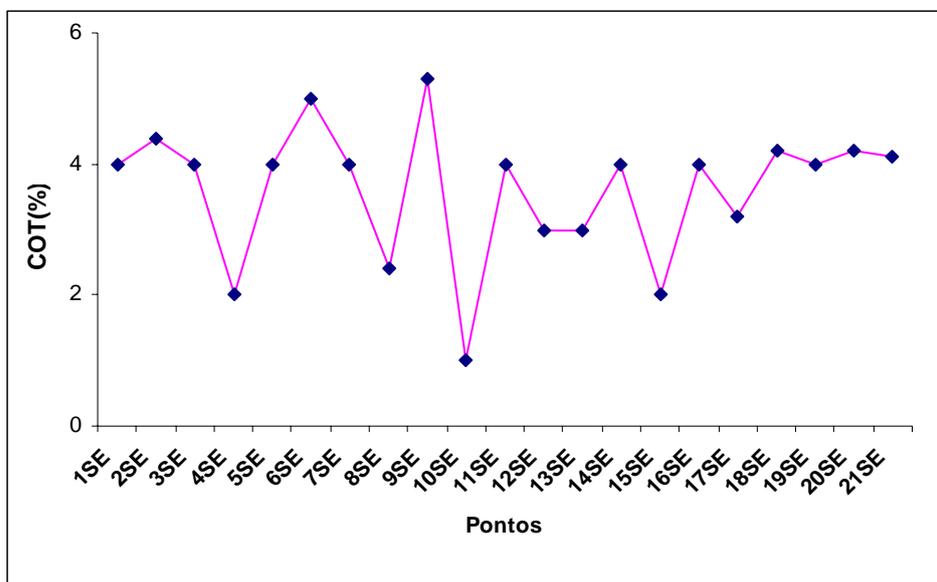
No estudo do “Diagnóstico da situação e ações prioritárias para a conservação da zona costeira da região sul - Rio grande do Sul e Santa Catarina” (GUADAGNIN, 1999) foi reportado que a atividade portuária, que está concentrada principalmente em Rio Grande, tem como consequência, um aumento no número de efluentes urbanos, industriais e portuários. O sistema de esgotos apresenta

deficiências consideráveis, devido ao fato de possuir uma sobretaxa de ligações clandestinas e, principalmente por não comportar o aumento destas, o que é agravado, também, pelo aumento dos processos de migrações internas e favelização.

O prejuízo ao meio ambiente local pode ter sido agravado pelo aumento no tempo de residência de contaminantes na enseada, ocasionado pela redução nos volumes trocados entre o Saco da Mangueira e o estuário, por algum tempo, gerando um maior tempo de contato entre o contaminante e um possível receptor.

O carbono orgânico nos sedimento dos pontos estudados apresentou uma média de 3,6% no intervalo de 0-30cm.

Foi encontrada correlação positiva entre o COT e a concentração de Hg nos sedimentos do Saco da Mangueira ( $r= 0,23$ ,  $p < 0,05$ )(Fig. 22). Isto pode estar relacionado com a descarga de efluentes nesta enseada.



**Figura 22– Distribuição do COT nos sedimentos do Saco da Mangueira**

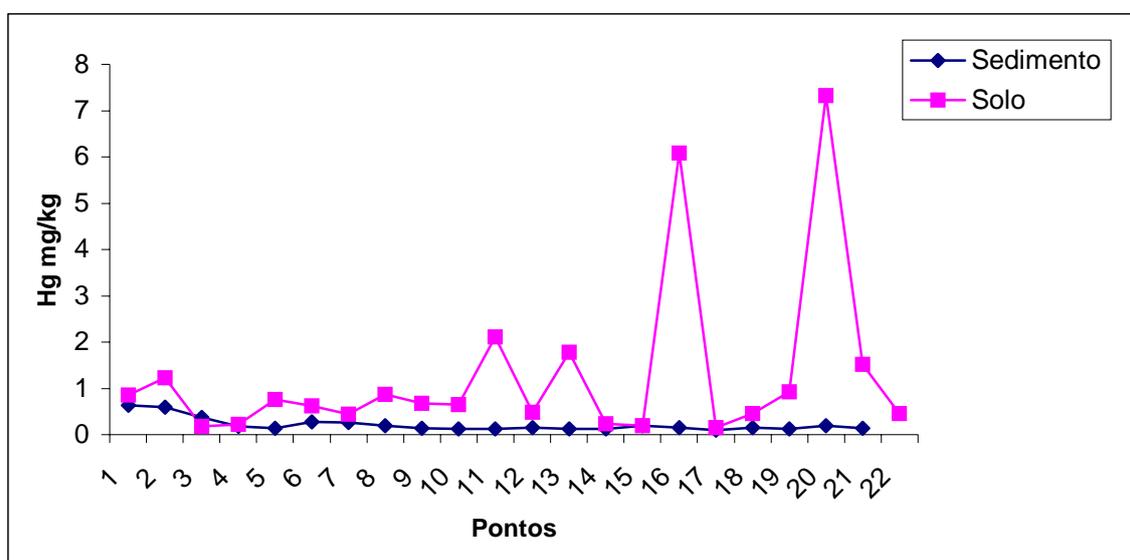
#### **4.5 – Comparação entre a distribuição de Hg no solo e no sedimento.**

Um dos objetivos deste estudo era verificar se o Hg presente nos solos estava lixiviando para os sedimentos de fundo do Saco da Mangueira, o que não se

verificou, pois não foi encontrada nenhuma relação direta geográfica entre a distribuição de mercúrio no solo e no sedimento, do Saco da Mangueira ( $r=-0,15$ ,  $p<0,05$ )(Fig. 23.) Isto pode ser justificado devido ao efeito do vento. O vento de nordeste causa um abaixamento do nível na costa com aumento do nível dentro do estuário e no Saco da Mangueira, a água é transportada em direção à extremidade sul da enseada (Lagoa Verde), enquanto que o vento soprando de sudoeste causa um empilhamento de água na costa e um abaixamento do nível dentro do estuário, e conseqüentemente dentro do Saco da Mangueira. Os ventos de sudoeste causam um transporte na outra direção (Ponte dos Franceses). Estes desníveis internos forçam a água para dentro e para fora do Saco da Mangueira, respectivamente conforme informou (MONTEIRO et al., 2005).

O efeito local do vento agindo sobre a superfície do Saco da Mangueira também influencia significativamente a circulação desta enseada, que acaba funcionando como um ambiente de retenção e mistura de contaminantes, causando um transporte de água instantâneo entre as suas extremidades na direção do vento, influenciando a oxigenação e ressuspensão de sedimentos e nutrientes. Devido a este tipo de movimento, o sedimento é transportado de um lugar para outro, tendendo a se depositar mais próximo da costa, como as amostras foram coletadas em pontos mais distantes, isto pode justificar o fato de não ter sido encontrado nenhuma relação espacial direta entre a distribuição do mercúrio no solo e no sedimento do Saco da Mangueira. GRANATO (2005) em seu estudo sobre o gerenciamento ambiental do processo de dragagem do porto de Rio Grande reportou que os processos de dispersão/diluição causados pela intensa dinâmica hidro-sedimentar tanto dos canais quanto das regiões rasas são eficientes para a redução dos níveis de contaminação.

Tornou-se difícil fazermos uma ligação entre a contaminação por Hg e uma única possível fonte, pois os sedimentos estão em constante movimento devido aos desníveis internos relatados anteriormente. Podemos apontar um conjunto de possíveis fontes poluidoras da enseada como reportou MIRLEAN et al. (2003) que em seu trabalho continuou a investigação na distribuição do Hg em sedimentos do estuário da Laguna dos Patos e avaliou a contribuição de efluentes antropogênicos na poluição por mercúrio neste sedimento, dividindo-os em quatro grupos: industrial, *runoff* de chuva, doméstico, e uma mistura dos últimos dois (i.e., *runoff* de chuva e doméstico). Ficou evidenciado que o grupo de efluentes domésticos é uma fonte de poluição mais intensa de mercúrio que os efluentes industriais. Existindo uma alta probabilidade que as razões exatas para este enriquecimento por Hg nos efluentes domésticos não poderia ser determinado devido à variedade de atividades artesanais humanas clandestinas na cidade de Rio Grande.



**Figura 23 – Relação entre a concentração de Hg superficial no solo e no sedimento do Saco da Mangueira.**

#### 4.6 – Composição granulométrica dos sedimentos do Saco da Mangueira.

Foram escolhidos três pontos para serem submetidos à análise granulométrica. Conforme resultados apresentados na tabela 19, trata-se de um material constituído em sua maioria por areia, como o Hg se liga mais facilmente ao material de granulometria fina, isto pode justificar o baixo teor encontrado nos sedimentos estudados, já que as amostras estudadas possuíam um teor de areia que variou de 84,71 a 94,96%.

**Tabela 19 – Composição Granulométrica dos sedimentos de fundo do Saco da Mangueira.**

LOCAL	NÚMERO DO PONTO	SILTE (%)	ARGILA (%)	TOTAL DE FINOS (%)
Coroa do Boi	1SE	9,37	5,92	15,29
Coroa do Boi	2SE	8,68	6,21	14,89
Mestre Gerônimo	18SE	1,88	3,16	5,04

#### 4.7 – Distribuição de mercúrio no material coletado nas valetas que desembocam no Saco da Mangueira.

A concentração de Hg nestas amostras foi comparada com a concentração encontrada para o material de aterro no mesmo ponto no intervalo de 0 – 5 e 5 – 20 cm. Este tipo de material já havia sido estudado por MIRLEAN (2003), em outros locais encontrando uma concentração de Hg que alcançou o valor de 3,97 mg kg<sup>-1</sup>.

A tabela 20 mostra a concentração de mercúrio nas valetas e nos intervalos de 0-5 e 5-20cm de solo dos respectivos locais. Pode ser observado que:

- rua Lemos de Farias, a concentração de Hg é maior na valeta e depois, praticamente se mantém, isto pode ser devido ao fato do efluente transportado através da valeta não ficar tempo suficiente

retido na mesma, correndo o tempo todo para o Saco da Mangueira, para que possa percolar para camadas mais profundas do solo;

- na rua Roberto Kennedy a concentração de Hg é maior na valeta quando comparada com a concentração nos primeiros 5cm do material de aterro, registrando um aumento quando a profundidade de 20cm é atingida.
- na rua Major Carlos Pinto, apresenta uma maior concentração de mercúrio na valeta com uma queda na profundidade de 5cm, se mantendo quase que constante até os 20cm de profundidade
- na vala da antiga fábrica Rheingantz, que era utilizada para transportar resíduos do processo da fábrica partindo do interior da mesma, direto para um tanque de tratamento, pode-se observar que este material apresentou uma concentração de mercúrio menor que aquela encontrada nos primeiros 5cm de material de aterro do mesmo local. Por se tratar de um local de pouco acesso do público, com mato fechado, os teores encontrados neste trabalho podem ser referentes a antigos resíduos contendo Hg oriundos de produtos utilizados no processo químico da antiga fábrica ou pode se tratar de contaminação atmosférica.

As amostras do material retirado das valetas existentes nas ruas quando comparadas com aquela encontrada na amostra de material de aterro superficial (0 – 5 cm) de seu respectivo ponto, com exceção daquela coletada na fábrica Rheingantz, apresentaram concentração de mercúrio total superior. Quando comparadas com a concentração de Hg no intervalo de 5 – 20 cm do material de aterro também apresentaram a mesma tendência, apenas o ponto localizado na rua Roberto Kennedy apresentou concentração de Hg total maior no intervalo de 5 – 20

cm. Estes resultados sugerem que existe uma possível fonte recente de contaminação destes efluentes clandestinos, sem tratamento que são despejados diretamente no Saco da Mangueira. Estes efluentes podem estar redistribuindo o Hg de outros locais que possam estar poluídos por este metal.

**Tabela 20 – Comparativo da concentração de Hg no material coletado nas valetas e a concentração de Hg no intervalo de 0 - 5 cm e 5 – 20 cm do material de aterro no mesmo ponto.**

NÚMERO DO PONTO	LOCAL	Hg (mg kg <sup>-1</sup> ) Valeta	Hg (mg kg <sup>-1</sup> ) Intervalo de 0-5cm	Hg (mg kg <sup>-1</sup> ) Intervalo de 5-20cm
6VA	Rua Lemos de Farias, 199	1,23	0,26	0,27
7VA	Rua Roberto Kennedy, 238	0,75	0,44	1,44
10VA	Rua Major Carlos Pinto, 759C	1,33	0,65	0,75
13VA	Rheingantz	1,19	1,78	1,04

#### **4.8 - Especificação do mercúrio em amostras de material de aterro e de sedimento.**

A especificidade dos procedimentos de extração seqüencial depende da propriedade química do elemento e da composição química das amostras.

Em solos, a maior parte do mercúrio é ligada firmemente à matéria orgânica ou é precipitado como sulfeto (SHUSTER, 1991).

Neste trabalho, foram escolhidas algumas amostras para serem submetidas a uma extração não-seqüencial, que tem por objetivo avaliar o desempenho de alguns extratores químicos na extração da fração trocável do Hg e a mobilidade do metal.

##### **4.8.1 – Extração não-sequencial do mercúrio.**

Para a extração não-sequencial, foram escolhidas três amostras de sedimento e quatro amostras de material de aterro superficial, conforme tabela 21.

**Tabela 21 - Pontos selecionados do sedimento e do material de aterro para extração química não-sequencial e a concentração de Hg no sedimento e nos intervalos de 0 – 5 e 5 – 20 cm .**

<b>NÚMERO DO PONTO</b>	<b>LOCAL</b>	<b>TIPO</b>	<b>Hg TOTAL (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>1SE</b>	<b>COROA DO BOI</b>	<b>SEDIMENTO</b>	<b>0,64</b>
<b>5SE</b>	<b>IPIRANGA</b>	<b>SEDIMENTO</b>	<b>0,28</b>
<b>7SE</b>	<b>IPIRANGA</b>	<b>SEDIMENTO</b>	<b>0,14</b>
<b>11SO</b>	<b>RECICLADORA</b>	<b>MATERIAL DE ATERRO</b>	<b>2,10</b>
<b>16SO</b>	<b>AV. PRES. VARGAS, 257</b>	<b>MATERIAL DE ATERRO</b>	<b>8,53</b>
<b>20SO</b>	<b>HORTA AV. PRESIDENTE VARGAS,501</b>	<b>MATERIAL DE ATERRO</b>	<b>7,33</b>
<b>22SO</b>	<b>RIBEIRO COUTINHO, 72</b>	<b>MATERIAL DE ATERRO</b>	<b>2,16</b>

Para este tipo de extração utilizou-se solução  $\text{MgCl}_2$   $1\text{mol L}^{-1}$ , EDTA ( $\text{H}_3\text{CCOONH}_4$   $0,05\text{mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,02\text{mol L}^{-1}$ ) e  $\text{NaNO}_3$   $0,1\text{mol L}^{-1}$ .

A seguir, são apresentados os resultados da extração não-sequencial obtidos para os materiais de aterros e sedimentos estudados e comparados com resultados encontrados por alguns autores.

Nas amostras de material de aterro, a maior quantidade de mercúrio correspondente à fração trocável, foi extraída com a solução de  $\text{MgCl}_2$ , enquanto que para os sedimentos obteve-se melhor resultado, em duas amostras, quando se usou solução de EDTA (3,6 e 4,7%). No presente estudo, esta fração variou de 0,5 a 5,7% para os materiais de aterros. De acordo com ARIZA et al. (2000), que em seu estudo considerou a seletividade dos extratores usados para avaliar a mobilidade de metais, analisando fases minerais individuais previamente coprecipitadas ou sorbadas com metais traço, as extrações do cloreto de magnésio abrangem a fração que é absorvida na superfície das argilas, dos óxidos de ferro e de manganês e o material orgânico. Segundo o autor, o teor de Hg libertado depende da fase à qual está ligado.

Nas amostras analisadas, o percentual de Hg da soma de todas as frações extraídas variou de 1,2% a 45,0% com relação ao mercúrio total, o que dá uma idéia do rendimento da extração, conforme pode ser observado na tabela 22.

**Tabela 22 – Mercúrio total e extraído nos pontos selecionados.**

NÚMERO DO PONTO	TIPO	Hg <sub>T</sub> (mg Kg <sup>-1</sup> )	Hg <sub>M</sub> (mg Kg <sup>-1</sup> )	% de Hg <sub>M</sub>	Hg <sub>E</sub> (mg Kg <sup>-1</sup> )	% de Hg <sub>E</sub>	Hg <sub>N</sub> (mg Kg <sup>-1</sup> )	% de Hg <sub>N</sub>	%total de Hg Extraído
1SE	sedimento	0,64	0,004	0,6	0,03	4,7	0,002	0,3	5,6
5SE	sedimento	0,28	0,003	1,1	0,01	3,6	0,004	1,4	6,1
7SE	sedimento	0,14	0,05	35,7	0,01	7,1	0,003	2,1	45,0
11SO	Material de aterro	2,10	0,12	5,7	0,009	0,4	0,007	0,3	6,5
16SO	Material de aterro	8,53	0,11	1,3	0,01	0,1	0,007	0,08	1,5
20SO	Material de aterro	7,33	0,07	0,9	0,02	0,3	0,004	0,05	1,3
22SO	Material de aterro	2,16	0,01	0,5	0,01	0,5	0,005	0,2	1,2

\* As localizações exatas dos pontos se encontram na tabela 15

Hg<sub>T</sub> = Hg total; Hg<sub>M</sub> = Hg extraível com MgCl<sub>2</sub>; Hg<sub>E</sub> = Hg extraível com EDTA; Hg<sub>N</sub> = Hg extraível com NaNO<sub>3</sub>

Este baixo percentual pode ser um indicativo de que, mesmo em pontos onde a concentração de mercúrio total foi relativamente alta, este pode não estar disponível na mesma proporção, o que para pontos como a horta localizada na av. Presidente Vargas seria um indicativo de menor teor de Hg disponível, também para as verduras e, conseqüentemente, menor quantidade de Hg acessível ao ser humano. BIESTER et al. (2002) relatou que, mesmo em solos localizados perto de uma planta de cloro-álcali, somente uma pequena parte do mercúrio do solo foi encontrado na fase de solução do solo, o que pode ser um indício de que o mercúrio pode estar firmemente ligado aos componentes do solo, não estando disponível. O Hg dissolvido na solução do solo, águas superficiais e intersticiais, e o Hg adsorvido

na fase trocável da superfície dos minerais são considerados biodisponíveis (GAMBREL et al., 1980).

A disponibilidade de metais pesados, incluindo o Hg, decresce rapidamente quando o pH aumenta de 4,0 para 6,0 (FERGUNSSON, 1991; MAZUR, 1997). Como a maioria dos locais amostrados se encontram alterados, no caso dos materiais de aterros, por restos de materiais de construção e preparo do solo para plantio, e no caso dos sedimentos, por efluentes domésticos e industriais, o pH pode estar sofrendo alguma modificação, refletindo na disponibilidade do Hg para o ambiente.

A tabela 23 traz a concentração de Hg total extraído e o teor de Hg extraído em cada fração pelo método, o que pode dar uma idéia do desempenho de cada solução usada como extrator.

**Tabela 23 – Teor de Hg extraído nas três frações em relação ao total de Hg extraído pela extração não-sequencial**

NÚMERO DO PONTO	TIPO	TOTAL EXTRAÍDO DE Hg ( mg kg <sup>-1</sup> )	% EXTRAÍDO COM MgCl <sub>2</sub>	% EXTRAÍDO COM EDTA	% EXTRAÍDO COM NaNO <sub>3</sub>
1SE	SEDIMENTO	0,036	11,1	83,3	5,6
5SE	SEDIMENTO	0,017	17,6	58,8	23,6
7SE	SEDIMENTO	0,063	79,4	15,9	4,7
11SO	MATERIAL DE ATERRO	0,136	88,2	6,6	5,2
16SO	MATERIAL DE ATERRO	0,127	86,6	7,87	5,52
20SO	MATERIAL DE ATERRO	0,094	74,5	21,3	4,2
22SO	MATERIAL DE ATERRO	0,025	40,0	40,0	20,0

Nas amostras do material de aterro, o maior rendimento do método foi obtido com o MgCl<sub>2</sub> que extraiu de 74,5 a 88,2% do total de Hg extraível, em três das quatro amostras estudadas. A amostra que apresentou a maior quantidade de mercúrio extraído pela extração não-sequencial, foi a amostra coletada no fundo da

reciclagem (ponto 11), que apresentou 6,5% de Hg extraído, destes, 88,2% foi obtido pelo  $MgCl_2$ .

Em duas amostras de sedimento (ponto 1 e ponto 5), a maior parte do Hg extraível foi obtido quando se usou como extrator o EDTA, que foi responsável por 83,3 e 58,8% do total de Hg extraível, respectivamente. Na amostra coletada no fundo da Refinaria Ipiranga (ponto 7) obteve-se 45,0% de Hg extraído, sendo que destes, 79,4% foi extraído com  $MgCl_2$ . Este percentual maior de mercúrio disponível pode ser um indício de uma possível fonte de mercúrio para o Saco da Mangueira neste local. Esta amostra foi coletada em uma época na qual a Refinaria Ipiranga estava fora de operação.

No presente estudo, o extrator que apresentou resultados mais expressivos foi o  $MgCl_2$ , seguido pelo EDTA e, após, o  $NaNO_3$ . Isto está de acordo com o que foi reportado por Wang et al. 2005 que estudou o acúmulo de Hg por uma determinada planta objetivando o uso deste método para diminuir o conteúdo deste metal em solos contaminados através da fitoextração e reportou que a concentração de mercúrio mais alta foi encontrada na extração com cloreto de magnésio, seguida pela extração com EDTA e  $NaNO_3$ . Em seu estudo, a fração de mercúrio trocável, encontrada em solos foi menor que 0,2%.

O mercúrio se mostrou mais disponível nos sedimentos do que nos solos, apresentando um percentual de extração maior.

## 5 – CONCLUSÕES

- Todas as amostras dos materiais de aterros estudados na beira do Saco da Mangueira encontram-se impactados por Hg, quando comparados com o valor de *background* para a área de  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nos vários pontos estudados o valor de Hg superou  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  tanto nas amostras superficiais quanto na profundidade.
- Os pontos localizados na antiga fábrica Rheingantz, embora estejam contaminados por Hg, não apresentaram os maiores teores deste metal no presente estudo.
- A provável fonte de contaminação é o material de aterros remobilizados como: restos de material de construção, lixo urbano e resíduos industriais.
- A maioria das perfurações dos materiais de aterros apresentou um pico na concentração de Hg na profundidade de 20 a 60 cm o que pode ser oriundo do material utilizado na construção do aterro ou remobilização e lixiviação do mercúrio do horizonte superficial.
- Foi encontrada, uma correlação ( $r= 0,55$  e  $0,57$ ) entre a concentração de Hg total e a concentração de carbono orgânico no material de aterro.
- Os sedimentos estudados do Saco da Mangueira apresentaram uma média na concentração de Hg total de  $0,214 \text{ mg kg}^{-1}$  com variação de  $0,09$  a  $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- Os valores na concentração de Hg total em todas as amostras estudadas de sedimento ficaram acima do valor de *background* de  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- O maior nível de contaminação pelo Hg foi apresentado pelos sedimentos localizados na Coroa do Boi ( $0,59$  e  $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

- Não foi encontrada nenhuma relação espacial entre a distribuição de Hg no material de aterro e no sedimento dos pontos estudados no Saco da Mangueira.
- Os materiais coletados das valetas apresentaram concentração de Hg maior que a encontrada nos primeiros 20 cm dos materiais de aterros localizados no mesmo ponto, o que pode ser um indicativo de uma fonte de contaminação recente ou redistribuição do mercúrio de outros locais da cidade poluídos pelo metal.
- Na análise de extração não-sequencial de Hg dos materiais de aterros, obteve-se maior concentração de Hg extraível quando se utilizou como extrator a solução de  $MgCl_2$  e, nos sedimentos, com extração por EDTA.
- Nos materiais de aterros o local que apresentou o maior teor de Hg disponível (troçável) foi o terreno ao lado da Rheingantz onde funciona uma reciclagem.
- O fundo da Refinaria Ipiranga demonstrou maior valor de Hg troçável em sedimentos.
- Em geral, o Hg demonstrou maior mobilidade nos sedimentos do que nos materiais de aterros.

## 6 – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ABREU, C. A., ABREU, M. F., BERTON, R. S. 2002.** Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V,V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Ed.). Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.2, p.645-692.
- ACPO. 2002.** A influência da indústria de cloro-soda na Baixada Santista: visão do trabalhador. In: WORKSHOP AVALIAÇÃO GLOBAL DO MERCÚRIO, 2002, São Paulo. Anais eletrônicos. São Paulo: UNEP.
- AKAGI, H., KINJO, Y., BRANCHES, F., MALM, O., HARADA, M., PFEIFER,W.C., KATO, H. 1994.** Methylmercury pollution in Tapajos river basin. Amazon. Environmental Science, v.3, p.25-32.
- ALLAN, R. 1997.** Introduction: mining and metals in the environment. J. Geochem. Exploration, v. 58, p. 95-100.
- ALLEN-GILL, S., GILROY, D.J., CURTIS, L.R. 1995.** An ecoregion approach to mercury bioaccumulation by fish in reservoirs. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v.28, p.6168.
- ALHO, C.J., VIEIRA, L.M. 1997.** Fish and wildlife resources in the Pantanal wetlands of Brazil and potential disturbances from the release of environmental contaminants. Environmental Toxicology Chemistry, v.16, p.171-174.
- ALLOWAY, B. J. 1993.** Heavy Metals in Soils. Blackie, USA and Canadá.
- ALLOWAY, BJ. 1995.** Heavy metals in soils. London7 Blackie Academic & Professional; 368 pp.
- ALONSO, D., PINEDA, P., OLIVERO, J., GONZÁLEZ, H., CAMPOS, N. 2000.** Mercury levels in muscle of two fish species and sediments from the Cartagena Bay and the Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia, Environmental Pollution, v. 109, n.1, p.157-163.

- ARIZA, J. L. G., GIRÁLDEZ, I., SÁNCHEZ-RODAS, D., MORALES, E. 2000** Seletivity assesment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta*, 52: 545-554.
- BAKIR, F. 1973.** Methylmercury poisoning in Iraq. An interuniversity Report. *Science*, v. 181, p. 230-241.
- BASTOS, W.R., GOMES, J. P. O., OLIVEIRA, R. C., ALMEIDA, E. L., BERNARDI, J. V. E., LACERDA, L. D., SILVEIRA, E. G., PFEIFFER, W. C. 2006.** Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment* 368: 344– 351.
- BAUMGARTEN, M. G. Z., NIENCHESKI, L. F. H., KUROSHIMA, K. N. 1995.** Qualidade das águas estuarinas que margeiam o município do Rio Grande (RS – BRASIL): nutrientes e detergentes dissolvidos. *Atlântica*, 17:17 – 34.
- BAUMGARTEN, M. G. Z., AZNAR, C. E., ROCHA, J. M., ALMEIDA, M. T., KINAS, P. G. 1998.** Contaminação química das águas receptoras do principal efluente domestico da cidade do Rio Grande (RS). *Atlântica*, 20:23-34.
- BAUMGARTEN, M. G. Z. NIENCHESKI, L. F. H., VEEK, L. 2001.** Nutrientes na coluna da água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de arigem antrópica (RS – BRASIL). *Atlântica*, 23:101 – 116.
- BERG, W., JOHNELS, A., SJOSTRAND, B., WESTERMARK, Y. 1966.** Mercury content in feathers of Swedish birds from the past 100 years. *Oikos*, v. 17, p. 71-83.
- BIASIN, M. 2003.** Estudo preliminar sobre os aterros e suas conseqüências ambientais no entorno da cidade de Rio Grande. 213p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande.
- BIDONE, E., CASTILHOS, Z., SOUZA, C. de T., LACERDA, L. 1997.** Fish contamination and human exposure to mercury in the Tapajós River Basin, Pará State, Amazon, Brazil: A screening approach. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. v.59, n.2, p.194-201.

- BIESTER, M., GOSAR, M., MULLER, G. 1999.** Mercury speciation in tailings of the IDrija mercury mine. *J. Geochem. Exploration*, v. 65, n.3, p.195-204.
- BIESTER, H., MÜLLER, G., SCHÖLER, H. F. 2002.** Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Sci, Total Environ.* 284, 191-201.
- BINDLER, R., RENBERG, I., APPLEBY, P.G., ANDERSON, N.J., ROSE, N.L. 2001.** Mercury accumulation rates and spatial patterns in lake sediments from west Greenland: a coast to ice margin transect. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1736–1741.
- BIOSCHIO, A., HENSHEL, D. 1996.** Risk assessment of mercury exposure through fish consumption by the riverside people in the Madeira Basin, Amazon, 1991. *Neurotoxicology*, v.17, p.169-175.
- BOLDRINI, C. V., PÁDUA, H. B., PEREIRA, D. N., RESENDE, E. K., JURAS, A. A. 1983.** Contaminação por mercúrio nos rios Moji-Guaçu e Pardo (SP). *R. DAE*, v. 135, p. 106-117, dez..
- BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. 1979.** Manual de tratamentos de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB, 764p.ill.
- BRASIL. 1973.** Ministério da Agricultura, Levantamento o reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. MA. 431p. (Boletim Técnico, v.30). Recife.
- BRASIL. 1977.** Decreto 55.871 de 26/03/65. Legislação Federal do Setor de Saúde. 2.ed. Brasília,. 3v.
- BRAZAITIS, P., REBÊLO, G. H., YAMASHITA, C., ODIEMA, E. A., WATANABE, M. E. 1996.** Threats to brazilian crocodilian populations. *Oryx*, v.4, n.30, p.275-284.
- CALLIARI, L. J. 1998.** Características geológicas. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.). Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil. *Ecoscientia.*, p. 11-18. Rio Grande.

- CAMPEAU, G.C., BARTHA, R. 1985.** Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Applied Environmental Microbiology*, v.50, p.498-502.
- CARPI, A., LINDBERG, S. E., PRESTBO, E. M., BLOOM, N. S. 1997.** Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, v. 26, n. 6, p. 1650-55.
- CASTELLO, J. P. 1985.** La ecología de los consumidores del estuario de la Lagoa dos Patos. In: YAÑEZ-ARANCIBIA, A (ed.). *Fish Community Ecology in Estuaries and Coastal Lagoons: Towards an Ecosystem Integration*. DR (R) UNAM Press, Mexico, Chap., pp. 386-406.
- CASTILHOS, Z. C., BIDONE, E. D., LACERDA, L.D. 1998.** Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at Tapajós river region, Pará State, Amazon. *Environmental Contamination and Toxicology*, v.61, n.2, p.202-209.
- CAVALCANTE, R. M. 2002.** Estudo da distribuição de mercúrio nos componentes principais do meio ambiente, da zona estuarina da Lagoa dos Patos e áreas adjacentes. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Brasil, 90p.
- CHEN, Y., BONZONGO, J.C., MILLER, G.C. 1996.** Levels of methylmercury and controlling factors in surface sediments of the Carson River System, Nevada. *Environmental Pollution*, v.92, n.3, p.281-287.
- CLARK, R.B. 1997.** *Marine Pollution*. 4<sup>a</sup> edição. Oxford University Press Inc., New York, 161p.
- CLAYTON, G. D., CLAYTON, F. E. 1981 – 1982.** (Eds). *Patty's industrial hygiene and toxicology: volumes 2A, 2B, 2C. Toxicology*. 3. ed. New York: John Wiley e Sons, 1780p.
- CLOSS, D., MEDEIROS, V. M. F. 1965.** New observations on the ecological subdivision of the Patos Lagoon in the southern Brazil. *Biol. I.C.N.* p. 24-35.

- CONCEIÇÃO, C.O. 2005.** Contaminação dos aterros urbanos por metais pesados no município de Rio Grande-RS. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Brasil, 108p.
- DAMLUJI, S. F. 1976.** Organomercury poisoning in Iraq: History prior to the 1971 – 72 outbreak. In: treated seed. (Baghdad, Iraq, 9 – 13/ 09/74). Genève, WHO, 1976. p. 11 – 13.
- DI GIULLIO, R.T., BRYAN, E. 1987.** Mercury in soils, sediments and clams from a North Carolina peatland. *Water, Air and Soil Pollution*, v.33, n.1-2, p.205-219.
- DOWNS, S.G., MACLEOD, C.L., LESTER, J.N. 1998.** Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: a literature review. *Wat. Air Soil Pollut.* 108, 149–187.
- EISEMANN, J.D., BEYER, W.N., BENNETTS, R.E., MORTON, A. 1997.** Mercury residues in south Florida apple snails (*Pomaceae paludosa*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.58, n.5, 739-743.
- EMBRAPA SOLOS. 1999.** Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Organizador Fábio César da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia.
- EPA. Environment Protection Agency. 1972.** Water quality criteria Washington: p.172-178.
- EVE, E., OLIVEIRA, E.F., EVE, C. 1996.** The mercury problem and diets in Brazilian Amazon: planning a solution. *Environmental Conservation*, v.23, n.2, p.133-139,.
- FALANDYSZ, J., CHWIR, A. 1997.** The concentrations and bioconcentration factors of mercury in mushrooms from the Mierzeja Wi slana sand-bar, northern Poland. *Sci. Total. Environ.*, v. 203, n. 3, p. 221-8.
- FENG, X., LI, G., QIU, G. 2004.** A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous method in Hezhang County, Guizhou, China: Part 1 Mercury emission from Zinc smelting and its influences on the surface waters. *Atmos Environ*; 8:6223–30.

- FENG, X., LI, G., QIU, G. 2006.** A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China: Part 2. Mercury contaminations to soil and crop. *Science of the Total Environment* 368: 47– 55
- FERGUNSSON, J. E. 1991.** The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Nova Zelândia.
- FERNANDES, E. H. L., DYER, K. R., MÖLLER, O. O., NIENCHESKI, L. F. H. 2002.** The Patos Lagoon hydrodynamics during na El Niño event (1998). *Continental Shelf Research*, 22:1699-1713.
- FERNANDES, E. H. L.; DYER, K. R. MÖLLER, O. O. 2003.** Morphological influence on the formation of spatial gradients in the southern Patos Lagoon. Em: *Proceedings of the 3rd IAHR Symposium on River, Coastal and Estuarine Morphodynamics*. 01 – 05 Setembro, 2003, Barcelona, Espanha. P. 504-515.
- FERRARA, R., MASLERTI, B. E., ANDERSSON, M.; EDNER, H., RAGNARSON, P., SVANBERG, S., HERNANDEZ, A. 1998.** Atmospheric mercury concentration and fluxes in the Almadén district (Spain). *Atmospheric Environment*, v. 32, p. 3897-3904.
- FERREIRA, M. E. 2001.** Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq /FAPESP/POTAFOS/.
- FISHBEIN, L. 1971.** Chromatographic and biological aspects of organic mercury. *Chromatogr. Rev.*, v. 15, p. 195-238.
- FITZGERALD, W. F., ENGSTROM, D. R., LAMBORG, C. H., TSENG, C. M., BALCOM, P. H., HAMMERSCHMIDT, C. R. 2005.** Modern and historical atmospheric mercury fluxes in Northern Alaska: global sources and arctic depletion. *Environ Sci Technol*; 39:557–68.
- FOSTIER, A. H., FORTI, M. C., GUIMARÃES, J. R. D., MELFI, A. J., BOULET, R., ESPIRITO SANTO, C. M., KRUG, F. J. 2000.** Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapa´ State Brazil). *Sci. Total Environ.* 260, 201–211.

- FURUTANI, A., RUDD, J. W. M. 1980.** Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Applied and Environmental Microbiology*, v.40, p. 770- 776.
- GAGGI,C., ZINO, F., DUCCINI, M., RENZONI, A. 1996.** Levels of mercury in scalp hair of fishermen and their families from Camara de Lobos-Madeira (Portugal): A preliminar study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.56, n.6, p.860-865.
- GAMBREL, R. P., KHALID, R. A., PATRICK, W. H. Jr. 1980.** Chemical availability of mercury, lead, and zinc in mobile bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions. *Environ. Sci. Technol.* 14 (4): 431-436.
- GAMMONS, C. H., SLOTTON, D. G., GERBRANDT, B., WEIGHT, W., YOUNG, C, A., MCNEARNY, R. L., CÁMAC, E., CALDERÓN, R., TAPIA, H. 2006.** Mercury concentrations of fish, river water, and sediment in the Ríó Ramis-Lake Titicaca watershed, Peru. *Science of the Total Environment* 368: 637– 648.
- GAUDETTE, H., MULLER, G., STOFFERS, P. 1974.** An inexpensive titration method for the determeination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, V. 44(1), p. 249-253.
- GILLIS, A., MILLER, D. R. 2000.** Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber. *Sci. Total Environ.*, 260: 181-189.
- GOLDWATER, J. L.; STOPFORD, W. 1977.** Mercury In: LENIHAN, J. M. A.; FLETCHER, W. W.(Eds). *The chemical environmental*. London: Blackie e Sons, Ltda, p. 38-63.
- GRANATO, F. C. 2005.** Subsídios técnicos para o estabelecimento de um plano de gerenciamento ambiental integrado do processo de dragagem do porto de Rio Grande – RS. *Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Brasil*, 139p.
- GUADAGNIN, D. L. 1999.** Diagnóstico da situação e ações prioritárias para a conservação da zona costeira da região sul - Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

- HAMDY, Y., POST, L. 1985.** Distribution of mercury, trace elements organics, and other heavy metals in Detroit river sediments. *Journal Great Lakes Resease*, v.11, n.3, p. 353-365.
- HANNERS, L. 1968.** Experimental investigation on accumulation of mercury in water organisms. *Rep. Ints. Freshwater Res. Drottingohem*, v.48, p.120-176.
- HSDB – HAZARDONS SUBSTANCES DATA BANK. Mercury. In: TOMES CPS SYSTEM. , 2000.** Toxicology occupational medicine an environmental series. Englewood: Microdex, CD –ROM.
- HYLANDER, L.D., SILVA, E.C., OLIVEIRA, J., SILVA, S.A., KUNTZE, E.K., SILVA, D.X. 1994.** Mercury levels in Alto Pantanal: a sreening study. *Ambio*, v.23, n.8, p.478-484.
- HYLANDER, L.D., PINTO, F.N., GUIMARÃES, J.R.D., MEILI, M., OLIVEIRA, L.J., CASTRO E SILVA, E. de. 2000.** Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil: influence of season and water parameters. *The Science of the Total Environment*, v.261, p.9-20.
- HYLANDER, L.D., MEILI, M., 2003.** 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Total Environ.* 304, 13–27.
- IBGE. 1986.** Levantamento dos recursos naturais, folha SH. 22, Porto Alegre e Sl. 22, Lagoa mirim. Volume 33. Rio de Janeiro, RJ.
- IKINGURA, J. R.; AKAGI, H. 1999.** Methylmercury production in aquatic systems. *Sci. Total Environ.*, v. 234, n. 1-3, p. 109-118.
- INPE.** Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. <http://www.grid.inpe.br/amz>, acessada em Janeiro de 2007.
- JALALI, M. A., ABBASI, A. H. 1961.** Poisoning by ethylmercury toluene sulphonanilide. *Br. J. Ind. Med.*, v. 18, p. 303-308.
- JENSEN, S., JERNELOV, A. 1969.** Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature (lond.)*, v.223, p.753-754.

- JERNELOV, A. 1969.** Conversion of mercury fallout. In: THOMAS, C. C. Chemical fallout. C.4.
- KANTIN, R. BAUMGARTEN, M. G. Z. 1982.** Observações Hidrográficas nos estuários da Lagoa dos Patos: Distribuição e Flutuações dos sais Nutrientes. Atlântica, 5(1): 76 – 92.
- KER, C. J., ALMEIDA, J. A., FASOLO, P. J., HOCHMÜLER, D. P., 1986.** Pedologia. In: Brasil. Ministério de Minas e Energia. Secretaria Geral Radam Brasil. Levantamento de recursos naturais. MME., v. 33, p. 29-312. Brasília.
- KJERFVE, B., 1986.** Comparative oceanography of coastal lagoons. In: Wolf D. A. Estuarine Variability. Academic Press, p. 63-81. New York.
- KLEIN, A. H. F. 1998.** Clima regional. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.). Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil. Ecoscientia., p. 5-7. Rio Grande.
- KLERS, P.L.; WEIS, J.S. 1987.** Genetic adaptation to heavy metals in aquatic organisms: a review. Environmental Pollution, v.45, p.173-205.
- KUDO, A., MORTINER, D.C. 1979.** Pathways of mercury uptake by fish from bad sediments. Environmental Pollution, v.19, n.3, p.239-245.
- KÜTTER, V. T. 2006.** Aspectos da biogeoquímica do mercúrio em lagos na planície costeira do sul do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Brasil, 93p.
- LACERDA, L.D., PFEIFFER, W.C., OLIVEIRA, E.G. 1987.** Contaminação por mercúrio na Amazônia. avaliação preliminar do rio Madeira, Rondônia. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1; v.2, p.165-169.
- LACERDA, L.D. 1990.** Dispersão de mercúrio em uma drenagem afetada por rejeitos de atividades garimpeira em Poconé, Mato Grosso. In: Simpósio nacional de estudos ambientais em florestas tropicais úmidas – FOREST/90, 1,, Rio de Janeiro: CETEM, 1990. 11p.

- LACERDA, L.D., SALOMONS, W., PFEIFFER, W.C. 1991.** Mercury distribution in sediment profiles from lakes of high Pantanal, Mato Grosso State, Brazil. *Biogeochemistry*, v.14, p.91-97
- LACERDA, L. D., CARVALHO, C. E. V., REZENDE, C. E., PFEIFFER, W. C. 1993.** Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River continental shelf, SE-Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, 26: 220-222.
- LACERDA, L.D., MALM, O. GUIMARÃES, J.R.D., SALOMONS, W., WILKE, R.D. 1995.** Mercury and the new gold with in the South. In: SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. (Eds.) *Biogedynamics of pollutants*. Berlin: Springer Verlag, 247p.
- LACERDA, L.D., MARINS, R.V. 1996.** Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration* 58 (1997) 223-229.
- LACERDA, L. D., MARINS, R. V. 1997.** Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *J. Geochem. Exploration*, v. 58, n. 2-3, p. 223-22.
- LACERDA, L. D., PARAQUETTI, H. H. M., MARINS, R. V., REZENDE, C. E., ZALMON, I. R., GOMES, M. P.; FARIAS, V. 2000.** Mercury content in shark species from the south-eastern brazilian coast. *Rev. Bras. Biol.*, vol.60, no.4, p.571-576. ISSN 0034-7108.
- LACERDA, L. D., PARAQUETTI, H.H. M., AYRES, G. A., ALMEIDA, M. D., MOLISANI, M. M. 2004** Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research* 38: 1439–1448.
- LAMBORG, C. H., FITZGERALD, W. F., O'DONNELL, J., TORGERSEN, T. 2002.** A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, n.7, p. 1105-1118.
- LINDBERG, S. E., HANSON, P. J., MEYERS, T. P., KIM, K. H. 1998.** Air/surface exchange of mercury vapor over forests - The need for a reassessment of continental biogen emissions. *Atmos. Environ.*, 32 (5), 895-908.

- MALLAS, J., BENEDICTO, N. 1986.** Mercury and goldmining in the Brazilian Amazon. *Ambio*, v.15, p.248-249.
- MALLEY, D.F., STEWART, A.R., HALL, B.D. 1996.** Uptake of methyl mercury by the floater mussel, *Pyganodon grandis* (Bivalva, Unionidae), caged in a flooded wetland. *Environmental Toxicology Chemistry*, v.15, p.928-936.
- MALM, O., PFEIFFER, W.C., SOUZA, C.M., REUTHER, R. 1990.** Mercury pollution due to gold mining in the Madeira river basin, Brazil. *Ambio*, v.19, p.11-15.
- MARINS, R. V., LACERDA, L. D., PARAQUETTI, H. H. M., PAIVA, E. C., VILLAS BOAS, R. C. 1998.** Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, southeastern Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.61, n.1, p.57-64,
- MARTINS, S. F. 2004.** A produção do espaço em uma cidade portuária através dos períodos de industrialização: o caso do município do Rio Grande RS. Tese [Doutorado em Geografia] – Universidade Federal de Santa Catarina.
- MAURICE-BOURGOIN, L., QUIROGA, I., CHINCHEROS, J., COURAU, P. 2000.** Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *The Sci. Total Environm.*, v. 260, p. 73-86.
- MAZUR, N. 1997.** Bioessignificância de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, Brasil, 614p.
- MEYER, U.; HAGEN, W.; MEDEIROS, C. 1998.** Mercury in northeastern Brazilian mangrove area, a case study: potential of the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae* as bioindicator for Hg. *Marine Biology*, v. 131, p. 113-121.
- MICAK, N., PICER, M., STEGNAR, P. 1985.** Mercury distribution in polluted marine area ratio of total mercury, methylmercury and selenium in sediments, mussels and fish. *Water Research*, v.11, n.11, p.1387-1392.

- MIRLEAN, N., VANZ, A., BAISCH, P. 1999.** Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. QUÍMICA NOVA, 23(5) (2000): p.590-593. Rio Grande.
- MIRLEAN, N., BARAJ, B., NIENCHESKI, L.F., BAISH, P. 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, V.E., BAISH, P. 2003.** Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. Marine Pollution Bulletin 46 :331-334.
- MIRLEAN, N., LARNED, S.T., NIKORA, V., KÜTTER V. T. 2005** Mercury in lakes and lake fishes on a conservation-industry gradient in Brazil. Chemosphere 60: 226–236.
- MÖLLER, O. O, LORENZETTI, J. A., STECH, J. L., MATA, M. M. 1996.** The Patos Lagoon summertime circulation and dynamics. Continental Shelf Research, 16, 35–351.
- MÖLLER, O. O., CASTAING, P. 1999.** Hydrological characteristics of the estuarine area of Patos Lagoon (301S, Brazil). In: Perillo, GME., MC Piccolo. (Eds.), Estuaries of South America (their Geomorphology and Dynamics)—Environmental Science. Springer, Berlin, pp. 83–100.
- MÖLLER, O. O., CASTAING, P., SALOMON, J.C., LAZURE, P. 2001.** The influence of local and non-local forcing effects on the subtidal circulation of Patos Lagoon. Estuaries 24 (2), 297–311.
- MONTEIRO, I., FERNANDES, E. H. L. 2005.** Hidrodinâmica do Saco da Mangueira: Mecanismos que controlam as trocas com o estuário da Lagoa dos Patos. Atlântica, Rio Grande, 27(2):87-101.
- MORAIS, L.A.F., LENZI, E., LUCHESE, E.B. 1997.** Mercury in two fish species from the Paraná River floodplain, Paraná, Brazil Environmental Pollution, v.98, n.1, p.123-127,

- MOREL, F.M.M., KRAEPIEL, A.M.L., AMYOT, M. 1998.** The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 29, 543–566.
- MUNTHE, J., WANGBER, I., PIRRONE, N., IVERFELDT, A., FERRARA, R., EBINGHAUS, R., FENG, X., GARDFELDT, K., KEELER, G., LANZILLOTTA, E., LINDBERG, S. E., LU, J., MAMANE, Y., PRESTBO, E., SCHMOLKE, S., SCHROEDER, W. H., SOMMAR, J., SPROVIERI, F., STEVENS, R. K., STRATTON, W., TUNCEL, G., URBA, A. 2001.** Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmos. Environ.*, 35 (17), 3007-3017.
- MUNTHE, J. 2006** Advancing the mercury issue — experiences from the 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. *Science of the Total Environment* 368: 1–2.
- NAKAGAWA, R., YUMITA, Y. 1998.** Change and behavior of residual mercury in paddy soils and rice of Japan. *Chemosphere*, v. 37, n. 8, p. 1483-1487.
- NEUMANN, C. M., KAUFFMAN, K. W., GILROY, D. J. 1997.** Methylmercury in fish from Owyhee Reservoir in southeast Oregon: scientific uncertain and fish advisories. *The Science of Total Environment*, v.204, n.3, p.205-214.
- NIENCHESKI, L. F., WINDOM, H. L., BARAJ, B., WELLS, D., SMITH, R. 2001.**  
Mercury in fish from Patos and Mirim Lagoons, Southern Brazil. *Marine pollution Bulletin* vol.42, pp. 1403-1406
- NIESCHMIDT, A. K., KIM, N. D. 1997.** Effects of mercury release from amalgam dental restorations during cremation on soil mercury levels of three New Zealand crematoria. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 58, n. 5, p. 744-751.
- NRCC. OTTAWA. 1979.** Effects of mercury in the Canadian environmental. Ottawa, Canadá. Publication, n. 16739.
- OLIVERO, J., NAVAS, A., PEREZ, A.; SOLANO, B., ACOSTA, I., ARGUELLO, E., SALAS, R. 1997.** Mercury levels in muscle of some fish species from the Dique Channel, Colombia. *Bulletin of environmental Contamination and Toxicology*, v.58, n.6, p.865-870.

- OLIVERO, J., SOLANO, B., ACOSTA, I. 1998.**Total mercury in muscle of fish from two marshes in goldfields, Colombia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. v.61, n.2, p.182-187.
- OMS – Organização Mundial da Saúde. 1978.** Mercúrio. (Critérios de salud ambiental, n.1). Genebra, OMS. 148p.
- PACYNA, E., PACYNA, J. M., PIRRONE, N. 2001.** Atmospheric mercury emissions in Europe from anthropogenic sources. *Atmos. Environ.*;35:2987–96.
- PACYNA, E. G., PACYNA, J. M. 2002.** Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Pollut*;137(1–4): 149–65.
- PALMIERI, H. E. L., NALINI Jr, H. A., LEONEL, L. V., WINDMÖLLER, C.C., SANTOS, R.C., BRITO, W. 2006.** Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Science of the Total Environment* 368: 69– 78.
- PENTREATH, R. J. 1976.**The accumulation of mercury from food by the plaice. *Pleronects platess L. Journal Exp. Mar. Biol. Ecology*, v.25, p.51-65.
- PESTANA, M. H. D., LECHLER, P., FORMOSO, M. L. L., MILLER, J. 2000.** Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaqua River Basin, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13: 537- 547.
- PESTANA, M. H. D., FORMOSO, M. L. L. 2003.** Mercury contamination in Lavras do Sul, south Brazil: a legacy from past and recent gold mining *The Science of the Total Environment* 307: 125–140.
- PHILLIPS, D. J. H. 1977.** The use of biological indicator to monitor trace metal pollution in marine and stuarine environments, a review. *Environmental Pollution*, v.13, p.281-317.
- PILGRIM, W., SCHROEDER, W., PORCELLA, D. B., SANTOS-BURGOA, C., MONTGOMERY, S., HAMILTON, A., TRIP, L. 2000.** Developing consensus: mercury science and policy in the NAFTA countries (Canada, United States e Mexico). *Sci. Tot. Environ.*, v. 261, n. 1-3, p.185-193.

- PIRRONE, N., KEELER, G. J., NRIAGU, J.O. 1996.** “Diferenças Regionais nas Emissões Mundiais de Mercúrio para a Atmosfera”. *Atmospheric Environment* Vol. 30 No. 17 pp. 2981- 2987.
- POISSANT, L., CASIMIR, A. 1998.** Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmos. Environ.*, 32 (5), 883-893.
- POMPEI, A. M., JARDIM, W. F. de. 1999.** Especificação de mercúrio em águas naturais: toxicidade aguda usando *Escherichia Coli*. FAPESP (99/02212-6).
- QUEIROZ, I. R. 1995.** Determinação de metilmercúrio em peixes de região de garimpo. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 109p.
- RAHMAN, L., CORNS, W. T., BRYCE, D.W., STOCKWELL, P. B. 2000.** Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, v. 52, n. 5, p. 833-843.
- REIMANN, C., CARITAT, P. 1998.** *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer, p. 397. Berlin.
- RIBEIRO FILHO, M. R. 2003.** Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxidez de metais pesados no solo. Lavras, 102 p. Tese (Doutorado em Agronomia), UFLA.
- RODRIGUES, S., PEREIRA, M. E., SARABANDO, L., LOPES, L., CACHADA, A., DUARTE, A. 2006.** Spatial distribution of total Hg in urban soils from an Atlantic coastal city (Aveiro, Portugal). *Science of the Total Environment* 368: 40– 46.
- ROLFHUS, K. R., FITZGERALD, W. F. 1995.** Linkage between atmospheric mercury deposition and the methylmercury content of marine fish. *Water Air & Soil Pollut.*, 80: 291-297.

- SALOMÃO, F. X. T., ANTUNES, F. S. 1998.** Solos em pedologia. In: OLIVEIRA, A. M. dos S.; DE BRITO, S. N. A. Geologia de engenharia. Associação Brasileira de Geologia e Engenharia. p. 87-100. São Paulo.
- SALVATORI, E., HABIAGA, L. A. G. P., THORMANN, M. C., 1994.** Crescimento horizontal da cidade do Rio Grande. Revista Brasileira Geográfica. Rio de Janeiro.
- SALVATORI, E., HABIAGA, L. G. P., THORMANN, M. C. 1988.** Crescimento horizontal da cidade do Rio Grande. Revista Brasileira Geográfica, 51-1: 27-72.
- SCHIANETZ, B. 1999.** Passivos ambientais: levantamento histórico, avaliação da periculosidade, ações de recuperação. 1 ed. Curitiba, SENAI.
- SCHOENY, R. 1996.** Use of genetic toxicology data in US EPA risk assessment: the mercury study report as na exemple. Environmental Health Perspectives, v.1104, p.663-667.
- SCHOLTZ, M. T., VAN HEYST, B. J., SCHROEDER, W. 2003.** Modelling of mercury emissions from background soils. Sci. Total Environ., 304(1-3),185-207.
- SHUSTER, E. 1991.**The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes- a review of the literature. Water Air Soil Poll. 56, 667-680.
- SCHUSTER, P. F., KRABBENHOFT, D. P., NAFTZ, D. L., CECIL, L. D., OLSON, M. L., DEWILD, J. F. 2002.** Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. Environ Sci Technol;36:2303–10.
- SEIGNEUR, C., LOHMAN, K., VIJAYARAGHAVAN, K., SHIA, R. L. 2003.** Contributions of global and regional sources to mercury deposition in New York State. Environ Pollut.;123:365–73.
- SEIGNEUR, C., VIJAYARAGHAVAN, K., LOHMAN, K., KARAMCHANDANI, P., SCOTT, C. 2004.** Global source attribution for mercury deposition in the United States. Environ Sci Technol.;38:555–69.

- SILVA, J. M. C. 1995.** Birds of the cerrado Region, South America. Steenstrupia, v.21, p.69-92.
- SIMMERS, B. S., GOTTGENS, J. F. 2000.** Mercury accumulation in sediment cores and along food chains in two regions of the Brazilian Pantanal. In: MILENIUN WETLAND EVENT, 2000, Quebec. Abstract... Quebec : SWS, INTECOL and International Mire Conservation Group. p.193.
- SLEMR, F., LANGER, E. 1992.** Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. Nature, 355: 434-437.
- SUNDERLAND, E. M., CHMURA, G. L. 2000.** An inventory of historical mercury emissions in Maritime Canada: implications for present and future contamination. Sci. Total Environm., v. 256, n. 1, p. 39-57.
- SPARKS, D. L. 1995.** Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 267p.
- SUGUIO, K. 1973.** Introdução à sedimentologia. Ed. Edgard Blücher. São Paulo. 1a edição. p. 317
- SWAIN, E. B., ENGSTROM, D. R., BRIGHAM, M. E., HENNING, T. A., BREZONIK, P. L. 1992.** Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America. Science, v. 257: p.784-787.
- TAGLIANI, C. R. A. 1997.** Proposta para manejo integrado da exploração de areia no município costeiro de Rio Grande-RS, dentro de um enfoque sistêmico. Dissertação de Mestrado, UNISINOS, São Leopoldo, Brasil, 157p.
- TENA, G. 1981.** Los problemas gerados por el mercurio em España. In: SIMPOSIO SOBRE AMBIENTE Y SALUD: MERCURIO Y ECOLOGÍA,5. Boletín de la Academia Nacional de Medicina de Buenos Aires. Buenos Aires.
- THOMPSON, D. R., FURNES, R. W., WALSH, P. M. 1992.** Historical changes in mercury concentrations in the marine ecosystems of the north and north-east Atlantic Ocean as indicated by seabird feathers. J. Appl. Ecol., 29: 79-84.

- TIKRITI, K., MUFTI, A. W. 1976.** An. Outbreak of organomercury poisoning among Iraq. Farmers. In: WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Conference on intoxication due to alkylmercury-treated seed. (Baghdad, Iraq, 9-13/09/1974). Genève: WHO, 1976. p. 15-21.
- TOMIYASU, T., MATSUYAMA, A., EGUCHI, T., FUCHIGAMI, Y., OKI, K., HORVAT, M., RAJAR, R., AKAGI, H. 2006.** Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. *Science of the Total Environment*, 368 (2006) 283– 290.
- TRAVNIKOV, O., RYABOSHAPKO, A. 2002.** Modelling of mercury hemispheric transport and depositions. MSC-E Technical Report, Moscou, n. 6, jun. 2002. Disponível em: < <http://www.msceast.org/reps/TR6-2002.pdf>> . Acesso em: out. 2006.
- UNEP CHEMICALS. 2002.** Current exposure and impacts of mercury on human health. In: Global mercury assessment. Switzerland: UNEP, 2002, cahp. 4. Disponível em: < <http://www.chem.unep.ch/mercury/Wgmeeting/revreport-ch4.pdf>>. Acessado em: fev. 2007.
- USTRA, J. R. 2001.** Concentração de mercúrio na biota e sedimento no sul do estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Brasil.
- VEGA, G. S. 1985.** Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales. *Toxicología III. Aspectos específicos de la Toxicología de algunos contaminantes*. ECO/OPS/OMS, p. 76-83.
- VIEIRA, E. F., 1983.** Rio Grande: Geografia física, humana e econômica. 1 ed. ed.Sagra., 158p. Porto Alegre.
- VIEIRA, L. M. 1996.** Perfil dos garimpos de ouro do município de Poconé-MT, Brasil, em 1989. In: Simpósio sobre recursos naturais e socioeconômicos do Pantanal 2., 1996, Corumbá. Manejo e Conservação. Resumos... Brasília: Embrapa-SPI, 200p.
- VIEIRA, L. M., ALHO, C. J. R. 2000.** Biomagnificação de mercúrio no Pantanal, brasil.In: Simpósio sobre recursos naturais e socioeconômicos do Pantanal 3.

- VILLAS BOAS, R. C. 1997.** The problem in the Amazon due to gold extraction. *J. Geochem. Exploration*, v.58, p.217-222.
- WANG, Y., STAUFFER, C., KELLER, C., GREGER, M. 2005.** Changes in Hg fractionation in soil induced by willow. *Plant and Soil* (2005) 275:67–75.
- WESTOO, G. 1968.** Determination of methylmercury salts in various kinds of biological samples. *Acta Chemistry Scandinavian*, v.22, p.2227.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1972.** Mercury. *Environmental Health Criteria*, vol. 1., Geneva.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1976.** Conference on intoxication due to alkylmercury-treated seed.. (Baghdad, Iraq, 9-13, Sept. 1974). Geneva, 138 p
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1976.** Mercury. *Environmental Health Criteria* 1, 131p, Geneva.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1989.** Mercury - environmental aspects. *Environmental Health Criteria* 86. 115p. Geneva.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1990.** Methylmercury. *Environmental Health Criteria* 101. Geneva.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1991.** Inorganic mercury. *Environmental Health Criteria* 118. 168 p. Geneva.
- WINDMÖLLER, C. C., SANTOS, R. C., PALMIERI, H. E. L., TRINDADE, M. C., BRANCO, O. E. A., CARVALHO FILHO, C. A., FLEMING, P. M., MICELI, B. C. 2006.** Distribuição e especiação de mercúrio em solos contaminados da zona rural do município de Descoberto – MG. 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- WREN, D. D. 1986.** A review of metal accumulation and toxicity in wild mammals. I. Mercury. *Environ. Contam. Res.*, v. 40, n. 1, p. 210-244.
- XU, X. H., YANG, X. S., MILLER, D. R., HELBLE, J. J., CARLEY, R. J. 1999.** Formulation of bi-directional atmosphere-surface exchanges of elemental mercury. *Atmos. Environ.*, 33 (27), 4345-4355.

- ZANELLO, S. 2006.** Caracterização mineralógica e avaliação dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb dos solos do entorno do aterro sanitário da Caximba em Curitiba(PR). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 102p.
- ZHANG, H., LINDBERG, S. E., MARSIK, F. J., KEELER, G. J. 2001.** Mercury air/surface exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon river watershed in the Michigan upper peninsula. *Water Air Soil Pollut.*,126 (1-2), 151-169.
- ZHOU, H.Y., WONG, M.H. 2000.** Mercury accumulation in freshwater fish with emphasis on dietary influences. *Wat. Res.* 34, 4234–4242.