

IMPACTO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES SOBRE A QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Nicolai Mirlean¹ & Guillermo Martinez Osinaldi²

Resumo - A distribuição dos cátions e ânions principais na água subterrânea do distrito industrial do município de Rio Grande foi avaliada mediante amostragem em 21 perfurações. O espectro desta poluição, as correlações entre os poluentes e a sua distribuição espacial provam que as fabricas de fertilizantes são a fonte principal da poluição da água subterrânea nesta área. Em 85 % desta área as concentrações de fluoreto, fósforo e nitratos em águas subterrâneas excedem em dezenas e centenas de vezes os limites máximos admitidos pela legislação brasileira. Dada à impossibilidade de proteger as águas subterrâneas da poluição na área o consumo humano deve ser completamente excluído.

Abstract - The main cations and anions distribution in groundwater was examined in 21 drillings in the Rio Grande's county industrial district. The pollution spectrum, pollutants correlations and their spatial distributions prove that fertilizer factories emissions are the basic source of this area groundwater drinking quality deterioration. On 85% of this area, the concentration of fluoride, phosphorus and nitrates in groundwater exceeds in tens and hundreds times the maximum admissible levels defined by the Brazilian legislation. Along of the impossibility of groundwater protection against pollution in this area the human consumption of water from this source should be completely excluded.

Palavras-Chave - água subterrânea; indústrias; poluição.

Keywords – groundwater; industries; pollution.

INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas são as principais fontes de água potável nas regiões com déficit de água superficial ou em localidades sem sistema centralizado de abastecimento de água. Em muitos dos

¹ Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande CP 474, 96201-900, Rio Grande – RS
Telefone: 53 2336786 e-mail: dgeonmir@furg.br

² Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autonoma de Baja Califórnia, Apdo Postal 453, Baja Califórnia, 22800, México

casos a população consome a água subterrânea de maneira desorganizada e sem qualquer controle da sua qualidade o que pode levar ao aparecimento de doenças e também ao aumento do índice de mortalidade. No geral os problemas da qualidade da água subterrânea chamam maior atenção em regiões rurais devido à infiltração de agrotóxicos, fertilizantes, esgotos domésticos e de excrementos animais nos aquíferos ou diretamente nos poços artesianos produzirem efeitos mais visíveis nos seus consumidores, devido à baixa densidade populacional destas áreas (Melian *et al.*, 1999). Entretanto nas regiões industriais a qualidade da água subterrânea não é objeto de importância logo que as áreas povoadas destas regiões são normalmente abastecidas com água proveniente de um sistema centralizado de água potável (Saet, 1990, Sedenko, 1996). No entanto no Brasil devido a problemas socioeconômicos as proximidades das áreas industriais são ocupadas por localidades mal organizadas sem abastecimento centralizado de água potável, sendo a água subterrânea a principal fonte sem sofrer nenhum tipo de controle da sua qualidade. Os poluentes que contaminam a água subterrânea das regiões industriais são mais complexos do que os das áreas rurais e podem causar problemas maiores à saúde da população não somente através do consumo na alimentação, mas também pelo uso na higiene pessoal (Kuprianov, 1986).

A zona industrial do Rio Grande foi formada na década de 60 e apresenta um exemplo típico do cenário industrial com áreas povoadas (vilas de pescadores, bairros e pequenos grupos de moradias) não estruturadas onde as moradias jazem na zona de impacto máxima das emissões das indústrias. Os moradores desta região até a implantação de um sistema de abastecimento de água potável na mesma no ano de 2002 usaram água subterrânea para consumo humano. Este consumo permanece em algumas áreas desta região que não conseguiram ser atendidas pela implantação deste sistema.

Esta zona industrial tem sido objeto de estudos ambientais principalmente por causa da dispersão no ar de fluoretos produto das emissões das fabricas de fertilizantes (Brigoni, 1983). Estudos antecedentes fixaram a concentração elevada de fluoreto nas precipitações atmosféricas e na superfície do solo (Mirlean *et al.*, 2002; Mirlean *et al.*, 2003). A detecção de concentrações elevadas de fluoreto na água subterrânea da região em duas perfurações piloto feitas no ano de 2000 gerou a necessidade de um estudo mais detalhado da composição química das águas subterrâneas desta zona industrial.

Este artigo apresenta pela primeira vez dados da composição química da água subterrânea como o resultado do impacto das emissões industriais com enfoque na potabilidade desta água segundo as normas para água potável.

MATERIAIS E MÉTODOS

A zona industrial do Rio Grande localiza-se na península limitada por águas de zona estuarina da laguna dos Patos. O relevo é plano, com altitudes máximas de 4m em áreas de dunas fosseis. O solo é arenoso não estratificado possibilitando a formação da água subterrânea em profundidades entre 1 e 2 m em todas partes de península. A água subterrânea descarga-se laguna dos Patos diretamente ou através de valetas ao longo das estradas. A vegetação é predominantemente herbiforme com alguns bosquetes de eucalipto. Nesta zona se encontram fabricas de produção de fertilizantes, tratamento de madeira e de produção de alimentos. Também ocorrem atividades portuárias e pesqueiras artesanais. Duas vilas de pescadores formam os principais núcleos de moradia na península, dentre os quais se encontram grupos esporádicos de moradias não organizadas (Fig.1).

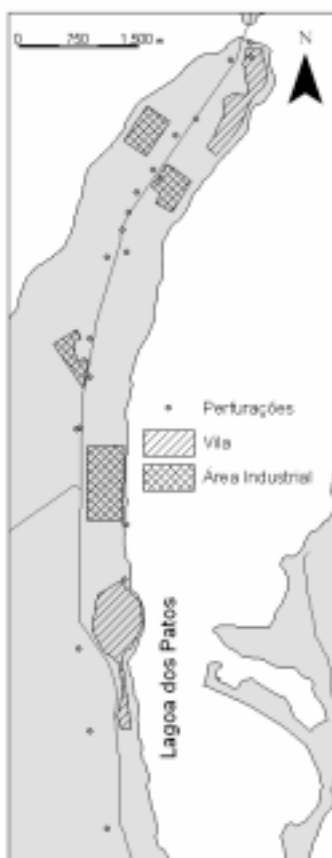


Figura 1 - Localização da área de estudo

Em outubro de 2003 foram feitas 21 perfurações ao longo do eixo da península. As perfurações foram realizadas por meio de perfurador tipo hélice até a camada saturada. Após a estabilização do nível da água na perfuração, a água era bombeada para um recipiente de vidro com capacidade aproximada de 1 l por meio de bomba de vácuo.

A água coletada foi trazida a seguir para o laboratório onde as medidas de pH (com eletrodo da marca Analion, acoplado a um pH metro Accumet®, modelo n°15) e condutividade

(condutivímetro da marca Oakton®, modelo WD-35607-10) foram realizadas imediatamente. A filtração da água foi feita através de membrana de celulose (0,45 µm Milipore®), e conservada em frascos plásticos em geladeira.

A análise de ânions e cátions foi realizada por cromatografia iônica, em aparelho da marca Methrom®, com supressão química, em coluna simples (Metrosep A Supp5-100), de dimensões 4,0 X 100 mm. Para ânions foi utilizada uma fase móvel de NaHCO₃-Na₂CO₃, com uma velocidade de fluxo 0,6 ml min⁻¹. Para cátions foi utilizada uma fase móvel de 4 mmol l⁻¹ de ácido tartárico e 0,75 mmol l⁻¹ de ácido dipicolico em coluna Metrosep C2-100. A curva padrão foi preparada com padrões da marca IsoSol, a partir de soluções estoque de 1000 mg l⁻¹. As amostras foram diluídas quando necessário com água deionizada.

RESULTADOS

A água nas perfurações amostradas apresenta alta variação da sua composição química (Tab. 1). Pelo TSD as águas estudadas se encontram dentro de classe das águas doces (salinidade < 0.5 ‰) segundo a classificação da CONAMA (Resolução n. 20, de 18 junho de 1986). No entanto a variação do TSD da água é alta e muda de uma perfuração para a outra em até mais de 10 vezes, mesmo nas distanciadas por algumas dezenas de metros.

O pH das águas também varia muito de ácido, com pH próximo a 4, até neutro e pouco alcalino. Em média o pH das águas subterrâneas corresponde ao valor do background para água da chuva na região (Mirlean *et al.*, 2000), mas esse valor é resultado de cálculo, não se encontrando nas águas estudadas, as quais podem ser divididas em dois grupos: um com pH menor de 5.5 e outro com pH superior a 6.9.

As amostras da água estudadas têm como ânion principal, sulfato ou cloreto sendo o sulfato o mais abundante. Em águas ricas em sulfato a concentração de cloreto é de duas ou mais vezes menor. Nas águas que o ânion predominante é o cloreto a concentração de sulfato é dezenas de vezes mais baixa (geralmente menos de 1 mg l⁻¹).

O terceiro ânion pela sua abundância é o fosfato, atingindo concentrações com valores superanormais (até 44 mg l⁻¹). As águas ricas em fosfatos são aquelas onde o sulfato é o ânion predominante. O orto-fosfato e o sulfato têm correlação significativa (r= 0.56; p< 0.05), enquanto o cloreto e o fosfato não possuem correlação significativa. A presença de altas concentrações de fosfato nas águas subterrâneas é fora da característica da água natural (Drever, 1997), demonstrando forte influência antropogênica na composição da água.

Tabela 1- Principais cátions e ânions, pH e TSD (total de sais dissolvidos) em águas estudadas (21 amostras)

Compostos químicos	Mínima	Máxima	Média	Coefficiente de variação
TDS (mg l ⁻¹)	25.77	418.86	162.18	0.72
pH	4.05	7.77	5.58	0.21
F ⁻ (mg l ⁻¹)	0.04	4.79	2.10	0.66
Cl ⁻ --“--	0.25	85.20	20.49	1.07
NO ₂ ⁻ --“--	0.001	0.61	0.11	1.34
NO ₃ ²⁻ --“--	0.001	72.22	14.83	1.57
PO ₄ ³⁻ --“--	0.001	44.10	11.69	1.11
SO ₄ ²⁻ --“--	0.04	138.53	24.75	1.32
Na ⁺ --“--	2.26	130.11	25.97	1.39
NH ₄ ⁺ --“--	0.001	5.19	0.80	1.95
K ⁺ --“--	1.5	63.55	12.56	1.16
Ca ²⁺ --“--	4.85	148.34	41.43	1.02
Mg ²⁺ --“--	0.96	18.18	7.56	0.81

O quarto ânion pela sua abundancia é o nitrato, cujas concentrações variam do limite de detecção ate 72 mg l⁻¹. Nitrato não demonstra nenhuma correlação significativa com nenhum outro ânion e ainda com o nitrito a correlação e bastante fraca (r=0.38; p<0.1). As concentrações elevadas de nitritos se encontram em 40% e tem correlação positiva significativamente com sulfatos (r=0.74, p<0.05) e negativa com pH (r = -0.46; p<0.06).

A concentração de fluoreto nas águas subterrâneas da região chega até valores elevados (mais de 4.0 mg l⁻¹), ainda o seu valor médio pode ser considerado como muito alto (2.1 mg l⁻¹). O fluoreto tem correlação positiva com fosfato (r=0.69; p<0.05) e negativa com pH (r= -0.49; p<0.06)

O cálcio e o cátion principal para 75% de amostras estudadas, o que não é normal para águas subterrâneas desta região com clima subtropical e solos arenosos (Perelman e Kasimov, 1999). O cálcio é o principal cátion responsável pela salinidade das águas estudadas (r=0.82; p<0.05). Entre os ânions o cálcio é o que tem maior correlação com fosfato (r=0.82; p<0.05) e nitrato (r=0.52; p<0.05), que também não e comum para águas naturais onde cálcio correlaciona principalmente com sulfato.

O sódio e segundo cátion responsável pela salinidade das águas, no entanto tem correlação significativa somente com cloreto (r=0.96; p<0.05), o que é normal para águas doces da região.

Algumas amostras são anormalmente enriquecidas com potássio, onde sua concentração supera várias vezes a concentração de sódio. Potássio tem correlação significativa somente com íon amônia (r=0.59; p< 0.05). Tomando em conta a profundidade baixa do nível da água subterrânea que varie entre 0.5 e aproximadamente 2.0 m não foi esperada nenhuma correlação entre as concentrações de compostos químicos e a profundidade. No entanto o nitrato demonstra correlação

positiva com profundidade ($r=0.55$; $p<0.05$) enquanto os outros ânions e cátions demonstram a tendência negativa, ou seja, com maior profundidade a água tem menor TSD.

A variação espacial de parâmetros físico-químicos da água subterrânea demonstra grande heterogeneidade (Fig. 2). O TSD da água é maior (acima de 100 mg L^{-1}) nas porções norte e sul da península sendo que na parte norte essa anomalia tem seu centro nas fabricas de produção de fertilizantes. O pH da água subterrânea tem duas anomalias (pH abaixo do neutro) nas porções norte e central da península tendo ambas as anomalias os seus centros na posição das indústrias fertilizantes e terminais graneleiros. O fluoreto e fosfato demonstram uma distribuição semelhante com anomalia isocêntrica na porção norte (indústria de fertilizantes) e concentrações elevadas no extremo meridional da porção sul da península. Outros ânions e cátions também mostram distribuição espacial muito heterogênea sempre revelando maiores anomalias na zona onde são localizadas as industriais de fertilizantes.

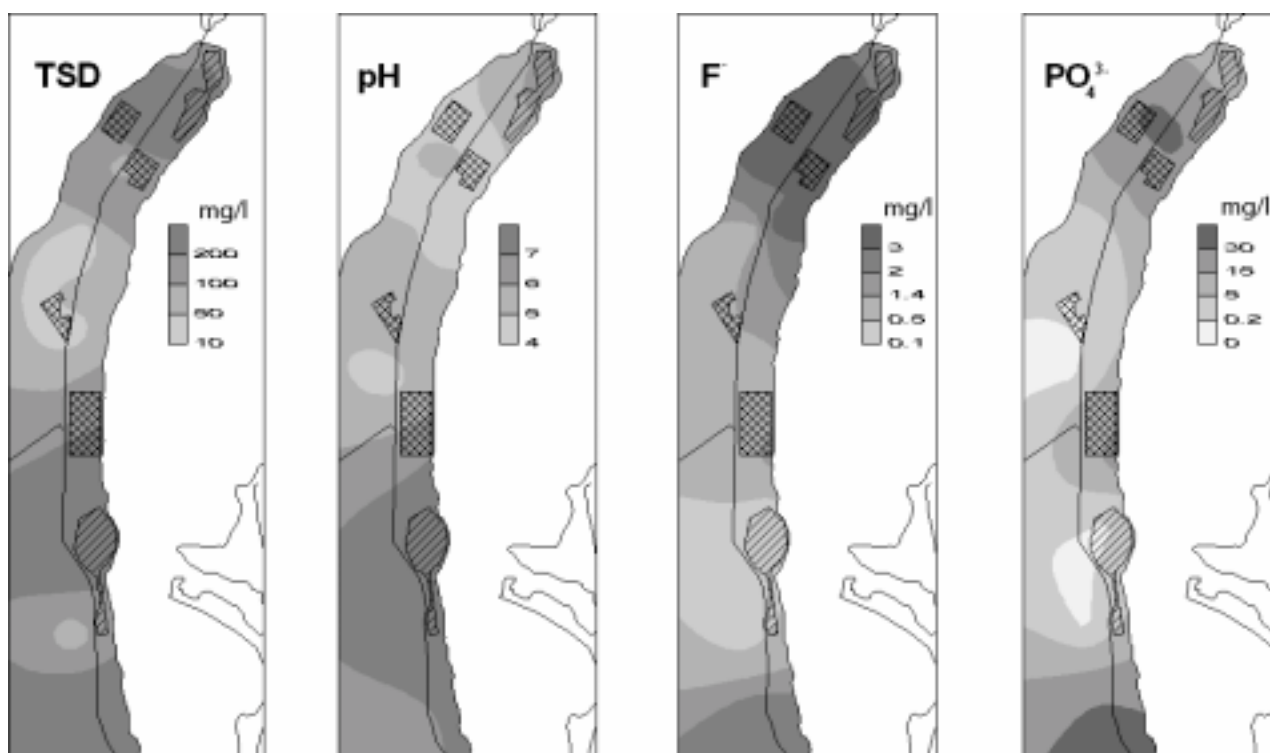


Figura 2 - Distribuição do pH , TSD, F⁻ e SO₄²⁻ na água subterrânea.

DISCUSSÃO

A composição das águas da água subterrânea na planície costeira do extremo sul do Brasil esta definindo por peculiaridades pedológicas e climáticas típicos da savana meridional da América do Sul (Perelman e Kasimov, 1999) .

A alta taxa de precipitação, a composição quartzo-arenoso, solos pobres em cátions terroso-alcalinos (Ca^{2+} , Mg^{2+}) e o relativamente denso carpete de vegetação herbácea geram condições de formação de águas subterrâneas muito doces ($\text{TDS} < 100 \text{ mg l}^{-1}$) e levemente ácidas ($\text{pH } 5.5-6$) tendo como íons principais sódio e cloreto.

As concentrações médias na água subterrânea da zona industrial diferenciam-se muito das características na composição do background da região, o que pode ser visto no diagrama de espectro comparativo da composição química média das águas subterrâneas (Fig.3).

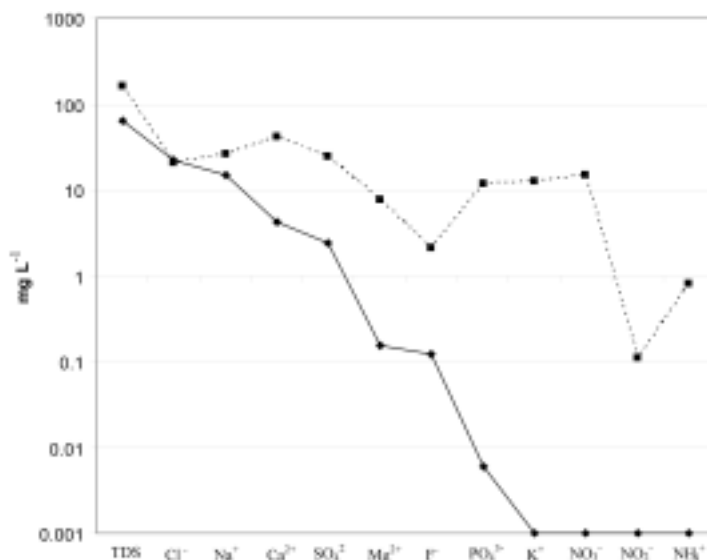


Figura 3 - Espectro comparativo da composição química das águas subterrâneas na área do background (linha contínua) e na área industrial (linha tracejada). Os valores de background foram obtidos pela análise da água subterrânea nas proximidades da reserva natural do “Taim” a 80 km da área industrial.

É visível que as águas na região industrial são fortemente contaminadas com praticamente todos os principais ânions e cátions. Somente a concentração de cloro em águas subterrâneas da zona industrial corresponde o valor de background devendo ser levado em conta que os compostos de cloro não são característicos na lista de contaminantes industriais. A superação dos níveis de background nas águas subterrâneas da região industrial atingiu valores de várias vezes para TDS, dezenas vezes para fluoreto e sulfato, centenas de vezes para nitritos e amônia e até de mais de mil vezes para orto-fosfato, potássio e nitratos. A contaminação por orto-fosfato é especialmente alta: em cerca de 80% de amostras a concentração de orto-fosfato em média supera o valor de background em até 700 vezes. Somente a água de uma perfuração mais afastada da zona industrial, no sul da península, tem concentrações dos compostos estudados próxima do nível do background.

Na área industrial do Rio Grande são aplicados diferentes processos tecnológicos industriais e portuários que podem levar à contaminação da água subterrânea. Assumindo que os centros das anomalias da distribuição espacial dos compostos químicos na água subterrânea coincidem com fontes de poluentes, podemos confirmar que as fabricas de fertilizantes são as principais fontes de contaminantes na área. As águas subterrâneas têm maior acidez na proximidade das fabricas bem como maiores concentrações de outros compostos característicos dos processos tecnológicos tais como fluoreto, fosfato, amônia, sulfatos, potássio e cálcio. No entanto na área estudada são encontradas outras anomalias e zonas de alta concentração de compostos químicos que podem ser classificadas como “anomalias isoladas” originadas pelos processos de deposição dos compostos afastados das emissões, ou por outros tipos de atividades industriais. Assim a anomalia de baixo pH na parte central da península (Fig. 2) é mais provavelmente ligada aos depósitos de carvão ao ar livre na proximidade deste ponto de coleta. Na mesma parte da península as anomalias isoladas de fluoreto e fosfatos ocorrem numa zona próxima a um terminal portuário de carga e descarga de fertilizantes e matéria prima. A causa mais provável de existência destas anomalias é a perda de cargas durante o transporte dos cais de atracação até os armazéns dos terminais portuários, onde muitos produtos são armazenados ao ar livre, o que provoca a lixiviação dos compostos químicos diretamente para o aquífero. A presença de altas concentrações de cálcio potássio e nitratos e a relativa baixa concentração de sulfato confirma a origem desta poluição nos produtos finais de indústria de fertilizantes. Esta relação entre as concentrações destes elementos e a origem da poluição pode ser confirmada ao analisarmos um espectro de poluição semelhante, mas com alta concentração de sulfatos que é característico dos locais impactados pelas emissões dos processos de produção dos produtos finais destas indústrias, as quais são caracterizadas pela presença de restos de ácido sulfúrico, o qual é utilizado no processo de tratamento da apatita A anomalia de fluoreto e fosfato na parte sul da área de estudo onde não se encontra nenhuma atividade industrial é mais provavelmente causada pela atividade da barreira geoquímica na atmosfera (Perelman, 1972). Neste local as emissões de fabricas trazidas pela atmosfera por ventos de NW encontram as massas de ar oceânico ricas em spray da água salgada o qual neutraliza as emissões ácidas e provocam a precipitação dos poluentes. Esta proposição esta suportada pelas concentrações relativamente elevadas de cloreto sódio e pelo caráter neutral ou levemente alcalino das águas subterrâneas desta área.

Na atualidade a fonte principal de água potável é o sistema centralizado de fornecimento porem em vários locais não atendidos por este a água subterrânea é a principal. No entanto nossas analises demonstram o caráter anômalo da composição química da água praticamente em toda a área estudada. A resolução do CONAMA estabeleceu critérios para este tipo de água, que pelo modo de uso e tratamento devem ser considerados como águas de Classe Especial (Resolução CONAMA n. 20, de 18 Junho de 1986). As águas estudadas se encontram dentro do limite de

salinidade permissível, bem como a pesar de superação acima de background local não ultrapassam os limites para cloretos, nitritos e sulfato. Os outros parâmetros ultrapassam o nível permissível em algumas e até muitas vezes. Em 25% das perfurações a concentração de nitrato é acima do limite para água potável, em 60% de perfurações ela é acida demais, em 80% de amostras o limite sanitário para fluoreto é ultrapassado e em 85 % a concentração de fósforo total está acima do limite aceitável. A maior quebra de qualidade da água ocorre por causa da poluição por fosfato, em alguns locais a concentração de fósforo (em forma de orto-fosfato) supera em mais de 500 o limite estabelecido pelo CONAMA.

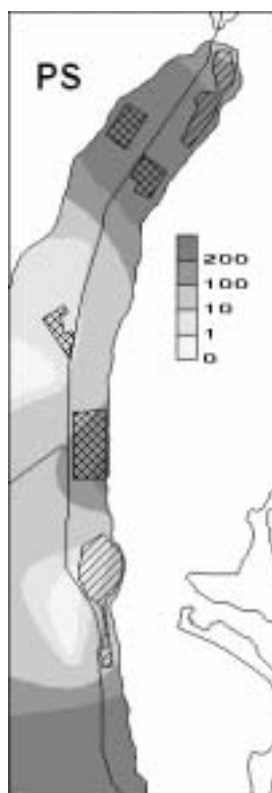


Figura 4 - Distribuição do parâmetro somatório de transposição dos limites da CONAMA (PS) considerando fluoreto, nitrogênio (nitrato) e fósforo (orto-fosfato) para águas de classe especial.

Para melhor apreciação e análise da magnitude em que os limites estabelecidos pelo CONAMA foram superados estabeleceu-se um parâmetro somatório (PS). Este parâmetro é o somatório do valor individual de vezes que cada um dos elementos ultrapassou o limite do CONAMA, sendo apenas considerados os elementos que o ultrapassaram. Neste estudo o limite foi ultrapassado pelo fluoreto, nitrogênio (nitrato) e fósforo (orto-fosfato).

É visível que os contornos das isolinhas do parâmetro somatório dos limites do CONAMA (Fig.4) acompanham muito proximamente as do anion de orto-fosfato (Fig. 2), isto se deve a que a principal poluição das águas está relacionada ao fósforo. As águas subterrâneas se enquadram na

norma do CONAMA para água potável somente em duas pequenas áreas porém as áreas povoadas encontram-se dentro das anomalias A área povoada na parte norte da península apresenta os graus mais altos de poluição apresentando a água subterrânea neste local um valor do índice somatório de transposição dos limites do CONAMA de poluentes centenas de vezes superior a estes limites.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo apresentam o fenômeno da contaminação da água subterrânea ligada com as emissões industriais. Conclui-se pela transformação da composição iônica das águas subterrâneas e pelas correlações entre os íons e cátions, bem como pela distribuição espacial dos poluentes no aquífero podemos que a produção de fertilizantes na zona industrial do Rio Grande é principal fonte de deterioração da qualidade da água subterrânea nesta região. As anomalias dos compostos e elementos químicos na água subterrânea são derivadas principalmente por precipitação das emissões industriais, tanto nas proximidades das suas fontes como afastadas destas. Sendo muito provável que no ultimo caso esta precipitação seja resultado da interação destas emissões atmosféricas com massas de ar marinho. Também ocorrem anomalias isoladas resultantes da lixiviação de poluentes diretamente dos depósitos de produtos e de matéria prima. Pelas normas estatais de qualidade da água a grande maioria de área em zona de influencia de indústrias não se encontra com qualidade permissível para uso como água potável. Tomando em conta a composição litológica dos solos do local observamos uma fraca proteção natural da água subterrânea contra a sua poluição. Para fins imediatos para a proteção da população contra os efeitos nocivos à saúde recomenda se excluir totalmente o uso da água do água subterrânea como fonte da água potável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Melian R., Mirlean, N, Gouriev A., Moraru K. and Radstake F. (1999) Ground Water Quality and Rural Drinking-Water Supply in The Republic Moldova. Hydrogeology Journal.Springer, V.7 n.2, 188-196.
- [2] Saet Yu.E.; Environ. Geochem.; Nedra: Moscow, 1990, p.356
- [3] Sedenko A.A. Hydrogeology. Ugltechizdat, Moscow, 1996, 345 p.
- [4] Kuprianov V.V. Hydrogeological Aspects of Urbanization. Hydrometeoizdat, S-Petersburg, 1986, 254 p.
- [5] Brigooni S.F. Realatorio Interno. Dept. meio Ambiente, Div. Contyrole Qualidade do Ar. Porto Alegre, 1983, 26

- [6] Mirlean, N., Casartelli, R., Domingues, M.(2002). Propagação da Poluição Atmosferica por Fluor nas Aguas Subterraneas e nos Solos de Regiões Proximas as Ondustrias de Fertilizantes (Rio Grande,RS). Química Nova, SP, v. 25, n. 2,p. 191-195,.
- [7] Mirlean, N., Baraj, B., Domingues, M., Niencheski, L.F., Baisch, P., Casartelli, R., Robinson, D. (2003) Determination of Extractable Fluoride in Contaminated Soils With Ion-Selective Electrode. Fresenius Environmental Bulletin, Freising, v. 12, n. 11, p. 1368-1372.
- [8] Resolução CONAMA n. 20, de 18 Junho de 1986, Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Diário Oficial [da republica federativa do Brasil], Brasília, p. 11356-11361, 30 jul.1986, seção 1.
- [9] Mirlean, N., Vanz, A., Baisch, P. (2000) Niveis e Origem da Acidificação das Chuvas na Regiao do Rio Grande,RS. Química Nova,SP, v. 23, n. 5, p. 590-594.
- [10] Drever J.I. (1997) Geochemistry of Natural Waters: surface and groundwater environments. 3rd edition. Prentice-Hall, London. 436 p.
- [11] Perelman A.I. and Kasimov N.S. (1999) Geochemistry of Landscapes. 3rd ed. Astrea, Moscow, 786 p.
- [12] Perelman A.I. (1972) Geochemistry of Hypergenese. Nedra, Moscow. 345 p.