



VI-248 - BIOACUMULAÇÃO DE ARSÊNIO NA BACIA DO RIO PIRACICABA, MINAS GERAIS

Marluce Teixeira Andrade Queiroz⁽¹⁾

Docente do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Mestre em Engenharia Industrial pelo Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (UNILESTE - MG).

Maria Adelaide Rabelo Vasconcelos Veado⁽²⁾

Docente do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Dra. em Radioquímica pelo Université de Paris XI (Paris-Sud), U.P. XI, França.

Endereço⁽¹⁾: Rua Thomaz Gonzaga, 164, Bom Retiro, Ipatinga, Minas Gerais. CEP: 35160-242. E-mail: marluce.queiroz@bol.com.br

RESUMO

Nos municípios percorridos pela Bacia do Rio Piracicaba, Minas Gerais, o abastecimento público de água é feito principalmente com a captação de água do lençol freático. Entretanto, em alguns locais, há a utilização de água superficial, proveniente de nascentes, para o abastecimento humano. Ambientes terrestres e aquáticos apresentam Arsênio (As) em decorrência do intemperismo físico e químico de rochas e solos, erupções vulcânicas e queimas de florestas. As principais fontes antropogênicas de As incluem as atividades de mineração, uso de pesticidas, preservantes de madeira, queima de combustíveis derivados de petróleo, dentre outros. As análises realizadas em amostras de água superficial, sedimento de borda e bioindicador, tanto na estação chuvosa quanto na estação seca, indicaram teores de arsênio, em todos os pontos de coleta, acima do nível máximo permitido segundo a legislação ambiental. Entende-se que deva ser implantado programa de monitoramento e adotadas medidas mitigadoras, visando preservar a saúde da população.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação por arsênio; Água; Sedimento; Peixe Acará; Rio Piracicaba.

1. INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade de água é consequência da poluição natural e antropogênica. Entre os fatores que naturalmente interferem na qualidade da água pode-se citar o clima, a cobertura vegetal, a topografia e a geologia do solo. A poluição antropogênica vincula-se principalmente ao uso inadequado do solo, lançamento de resíduos industriais e esgoto sanitário nos corpos d'água, lixo doméstico, deposição de animais mortos, agrotóxicos e outros poluentes (Queiroz *et al*, 2008).

Pode-se afirmar que os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados. Indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e de plástico PVC, e entre outras, utilizam mercúrio e diversos metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água. Outras fontes importantes de contaminação do ambiente por metais pesados são os incineradores de lixo urbano e industrial, que provocam a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio (MACEDO, 2002).

Deve-se ressaltar que os metais pesados não podem ser destruídos, sendo altamente reativos, sob o ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Em geral são encontrados em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas (MACEDO, 2002).

O arsênio (As) é um semimetal muito tóxico, que alcançou o lençol freático, em função da mudança da forma de abastecimento da água potável para a população (MACEDO, 2002). Os efeitos do envenenamento do arsênio são cumulativos e podem levar até 15 anos para apresentarem os primeiros sintomas. Em função destas características é normalmente encontrado na literatura no grupo de metais pesados tóxicos

Os principais modos de intoxicação por arsênio ocorrem via consumo de águas poluídas e por ingestão de solos contaminados (USEPA, 2000). A intoxicação por arsênio pode resultar em efeitos tóxicos, agudos ou crônicos, relativos a exposições curtas ou longas, respectivamente, ocasionando diferentes patologias. Os



efeitos carcinogênicos da intoxicação por As estão associados à exposição crônica por vários anos. Os tipos de câncer associados à exposição crônica são o câncer de pele, pulmão (inalação), próstata, bexiga, rim e fígado (NRC, 1999).

A intoxicação aguda e crônica por As provoca diversas outras patologias não cancerígenas à saúde humana: cutâneas (hiperpigmentação, hiperqueratose); gastrointestinais (diarréia, hemorragias gastrointestinais); cardiovasculares (arritmias cardíacas, hipotensão e falha congestiva no coração, problemas no sistema circulatório vascular levando à gangrena); hematológicos (anemia), pulmonares (fibrose); neurológicos (dores de cabeça, confusão mental, coma); endocrinológicos (problemas no metabolismo de carboidratos e respiração celular); reprodutivos e de desenvolvimento como abortos espontâneos e fetos com baixo peso (USEPA, 2000; WHO, 2001a).

Em Bangladesh e West Bengal (Índia), ocorreu o pior caso de contaminação de água subterrânea e humana por As do mundo, afetando cerca de 42 milhões de pessoas, ocasionando os mais diversos agravos à saúde da população. O evento representou uma das grandes catástrofes ambientais que atingiram a humanidade (Smedley e Kinniburgh, 2002).

Nesse trabalho foi realizado um estudo hidrogeoquímico com ênfase no As, em quatro pontos de coleta distintos da Bacia do Rio Piracicaba, Minas Gerais. Destaca-se que o Rio Piracicaba percorre regiões economicamente relevantes, estando sujeito à poluição antropogênica decorrente de indústrias siderúrgicas e mineração, dentre outros. Os resultados então obtidos demonstraram que existiam teores de Arsênio (As) acima dos níveis máximos permitidos conforme a Legislação Ambiental.

2. METODOLOGIA

2.1. PONTOS DE COLETA

A área do presente estudo faz parte da Bacia do rio Doce. A bacia hidrográfica do Rio Doce está situada na região Sudeste, entre os paralelos 18°45' e 21°15' de latitude sul e os meridianos 39°55' e 43°45' de longitude oeste, compreendendo uma área de drenagem de cerca de 83.400 km², dos quais 86% pertencem ao Estado de Minas Gerais e o restante ao Estado do Espírito Santo. Limita-se ao sul com a bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, a oeste com a bacia do rio São Francisco, e, em pequena extensão, com a do rio Grande. Ao norte, faz divisa, com a bacia dos rios Jequitinhonha e Mucuri e a noroeste com a bacia do rio São Mateus (CBH-DOCE, 2006).

O Rio Piracicaba é considerado o principal formador do Rio Doce. Localizada na Bacia do Médio Rio Doce, a bacia do Rio Piracicaba encontra-se na área de influência do Parque Estadual do Rio Doce e possui um conjunto expressivo de atividades econômicas (siderurgia, celulose e mineração de ferro) com alto grau de impactos antrópicos, além da expressiva concentração urbana e os massivos reflorestamentos por monocultura de eucaliptos (carvão vegetal e celulose) (CEDEPLAR, 2001).

Os pontos de coleta foram selecionados de tal forma a percorrer a bacia do Rio Piracicaba desde as proximidades de sua nascente até a foz, abrangendo os municípios de Fonseca (P₁), Rio Piracicaba (P₂), Nova Era (P₃) e Ipatinga (P₄), abrangendo desde as proximidades da nascente até a foz do rio (Fig. 01). As coletas para análise do teor de arsênio em água superficial, sedimento de borda e em bioindicador (peixe acará). As coletas foram realizadas em janeiro (período chuvoso) e agosto (período de seca).

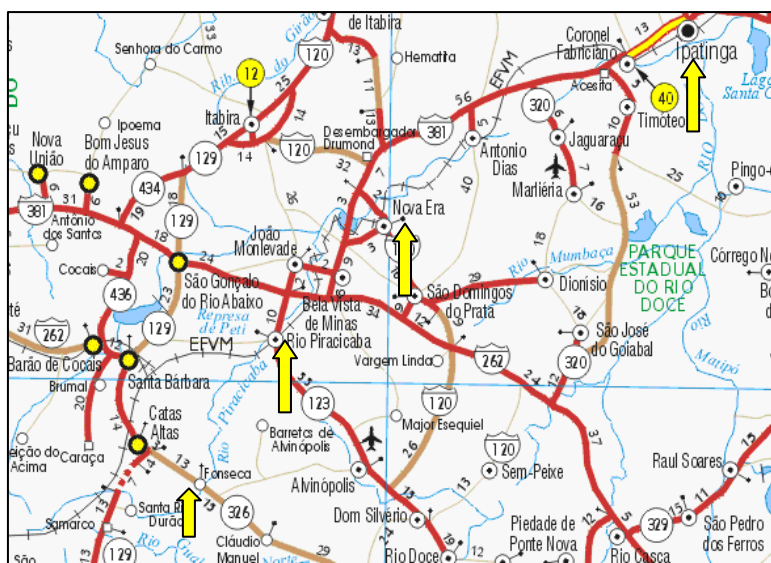


Figura 01 - Pontos de Coleta na Bacia do Rio Piracicaba.

2.2. AMOSTRAGEM DA ÁGUA SUPERFICIAL

As amostragens de água superficial foram realizadas nos quatro pontos de coleta, nas margens do Rio Piracicaba, usando garrafas em polietileno “Nalgene” esterilizadas. As garrafas foram ambientadas três vezes com a água amostrada e imersas aproximadamente em 15cm de profundidade, filtradas a 0,45µm. As amostras foram filtradas o mais rápido possível, para minimizar a liberação de elementos em baixa concentração do material particulado para a solução e aciduladas com cinco gotas de ácido nítrico ultrapuro, *in situ*.

As amostras, volume de 200mL, foram armazenadas a 4°C em refrigerador até o preparo. Inicialmente, as amostras foram pré-concentradas por aquecimento convectivo em chapa elétrica, à temperatura aproximada de 40°C, até redução do volume para 30mL. As análises ocorreram no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear do Centro Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN) em Belo Horizonte, Minas Gerais utilizando-se a técnica da análise por Ativação Neutrônica Instrumental (ANI).

2.3. AMOSTRAGEM DO SEDIMENTO DE BORDA

A amostragem em cada estação de coleta foi sistemática, procurando-se amostrar sempre nos mesmos locais. As amostras continham aproximadamente 0,5kg de sedimento e foram coletadas em locais rasos (maré média) de sedimentação recente (sedimento ativo de corrente). A coleta foi realizada com as mãos, protegidas por luvas plásticas, e os sedimentos foram acondicionados em frascos em polietileno “STERILIN” devidamente etiquetados, à -4°C até o preparo em laboratório.

Em laboratório, o material foi secado em estufa a uma temperatura de aproximadamente 40°C, posteriormente homogeneizado mediante moagem manual. Uma alíquota representativa de aproximadamente 0,30g foi retirada para análise utilizando a técnica de quarteamento (VILLAESCUSA-CELAYA *et al.*, 2000 *appud* QUEIROZ, 2006). As amostras também foram analisadas utilizando-se a técnica da Espectroscopia Gama, no CDTN/CNEN.

2.4. AMOSTRAGEM DO BIOINDICADOR

O bioindicador selecionado foi o peixe Acará (*Geophagus brasiliensis*). O espécime foi escolhido por apresentar condições adequadas para o estudo, como baixo nível trófico, autóctone, não migratória e presente em todas as localidades (CICCO, 2006). Para o esforço de captura dos espécimes foram utilizadas tarrafas com malha de 3cm entre nós, com altura de 2,4m, perfazendo 20m² de área. Foram aplicados lances sucessivos numa extensão de aproximadamente 50m. A coleta foi realizada junto às macrófitas aquáticas ou

próximas à margem, quando a vegetação marginal era ausente. Entre os espécimes coletados foram selecionados os quatro maiores em cada ponto de coleta, considerando que quanto mais desenvolvido o bioindicador, maior seria sua exposição à contaminação por arsênio.

3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

As análises das amostras para determinação do Arsênio foram realizadas pela técnica de ANI, utilizando-se do método paramétrico k_0 para determinação dos teores do elemento. Tubos de polietileno, próprios para a irradiação neutrônica, foram utilizados para acondicionar as amostras e os comparadores de sódio e os materiais de referência. As irradiações foram realizadas na mesa giratória do reator nuclear TRIGA MARK I IPR – R1, em Belo Horizonte, MG, que a 100kw oferece um fluxo de nêutrons térmicos médio de $6,6 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, o valor de $f = 21 \pm 1,08$ e de $\alpha = 0,0026 \pm 0,011$. O comparador utilizado foi 200mL do elemento ^{24}Na que apresenta $T_{1/2}$ (meia-vida) de 15,0 horas e pico de energia gama de $E_\gamma = 1368 \text{ keV}$ (VEADO *et al.*, 2008).

Após irradiação, as amostras foram analisadas individualmente, em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector semicondutor de germânio ultra puro HPGe (CANBERRA) com eficiência relativa de 50% e resolução de 1,8keV em 1332,2keV; eletrônica processadora de sinal (DAS-20000-CANBERRA) e um sistema de multicanal. As reações da ANI ocorrem nos núcleos atômicos dos diversos elementos presentes nas amostras e padrões. Normalmente pela captura de um nêutron quando a mostrada é irradiada. Os tubos de polietileno foram irradiados por oito horas (8h) para determinação do Arsênio. Simultaneamente foram também irradiados os materiais de referência.

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1. TEOR DE ARSÊNIO NO SEDIMENTO

Na região em estudo predomina as seguintes classificações geológicas solo: i) Latossolo Vermelho Amarelo; ii) Podzólico Vermelho Amarelo e iii) Latossolo Vermelho Amarelo. São solos acentuadamente drenados e ocorrem principalmente nos planaltos dissecados. Este agrupamento apresenta, na região, solos com baixa saturação de bases (distróficos) e alta saturação com alumínio (álidos), sendo que os últimos são predominantes. São formados de rochas predominantemente gnaissicas, leuco e mesocráticas, sobretudo de caráter ácido, magmáticos charnoquitos, xistos e de depósitos argilo-arenosos (CBH-DOCE, 2006 *apud* QUEIROZ, 2006).

Ambientes terrestres e aquáticos apresentam arsênio (As) em decorrência do intemperismo físico e químico de rochas e solos, erupções vulcânicas e queimas de florestas. As principais fontes antropogênicas de As incluem as atividades de mineração, uso de pesticidas, preservantes de madeira, queima de combustíveis derivados de petróleo, dentre outros. Em solos análogos aos da Bacia do Rio Piracicaba a concentração média de arsênio fica entre 0,5 até 2,5ppm (LEE, 2003). A área em estudo está sujeita a todas essas atividades, os teores de As no sedimento estão indicados na Tabela 1. Verificou-se que em todos os pontos de coleta os teores de arsênio encontrados foram bem superiores quando comparados com a média para solos não contaminados.

Tabela 1: Resultados do teor de arsênio no sedimento ($\sigma = 10\%$)

Ponto de Coleta	Teor de Arsênio (ppm)
P ₁ (Fonseca)	35
P ₂ (Rio Piracicaba)	10
P ₃ (Nova Era)	6,5
P ₄ (Ipatinga)	3,6
Solos graníticos gnaissicos	0,5 – 2,5



4.2. TEOR DE ARSÊNIO NA ÁGUA SUPERFICIAL

Os resultados referentes à concentração de arsênio foram comparados com o valor máximo permitido (VMP) estabelecido para o As, para águas Classe 3, segundo Resolução CONAMA N°. 357 de 17/03/2005 (Tabela 2). Segundo, Macedo (2002) a partir desta classificação a água de um manancial não apresenta mais condições físico-químicas para sua potabilização, ou seja, a aplicação do manancial poderá ter outras finalidades, mas não o abastecimento público. Verificou-se que o elemento Arsênio (As) em todos os pontos de coleta apresentou teores muito acima do VMP.

Tabela 2: Resultados obtidos do teor de Arsênio (As) nas águas superficiais (ppm, $\sigma = 10\%$)

Teor/Ponto Coleta	As
P ₁ (Fonseca)	4,9
P ₂ (Rio Piracicaba)	0,6
P ₃ (Nova Era)	0,3
P ₄ (Ipatinga)	1,5
VMP	0,03

4.3. TEOR DE ARSÊNIO NO BIOINDICADOR

A concentração de arsênio no músculo do peixe Acará (*Geophagus brasiliensis*) ficou acima do Valor de Referência (VR) do Ministério da Saúde em todos os pontos de coleta (Tabela 3). A ingestão de 100mg de arsênio envenena seriamente o organismo humano e seus efeitos são cumulativos.

Tabela 3: Resultados do teor de arsênio no músculo do peixe Acará (ppm, $\sigma = 10\%$).

Teor/Ponto Coleta	As
P ₁ (Fonseca)	2,8
P ₂ (Rio Piracicaba)	1,3
P ₃ (Nova Era)	1,8
P ₄ (Ipatinga)	1,9
Valor de Referência (VR)	1,0

Um ponto interessante é que em P₁, os Acarás apresentaram uma concentração maior de arsênio do que na própria água, demonstrado na Figura 2, e também no sedimento de borda foi detectada a presença deste elemento. De acordo com os resultados verificou-se que o elemento encontrava-se biodisponível, solubilizado no corpo aquático o que facilitou o processo de contaminação dos peixes Acará. Verificou-se que quanto maior o grau de contaminação do arsênio no corpo aquático maior é a quantidade de arsênio no músculo do peixe.

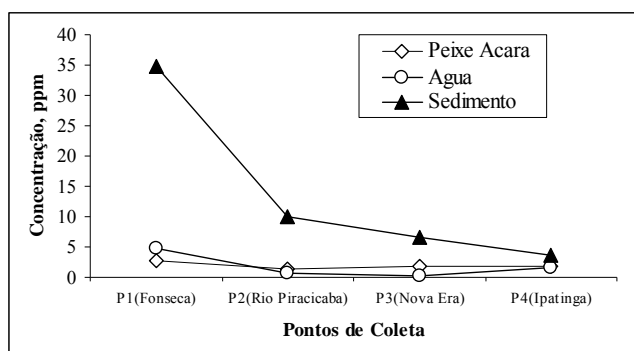


Figura 2: Representação Gráfica da Relação entre o Teor de As no Acará e a Biodisponibilidade no Meio Aquático



5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises de amostras de água, sedimento e peixes Acarás no Rio Piracicaba, MG mostram a presença de arsênio, em todos os pontos de coleta, acima dos limites máximos permitidos pela Legislação Ambiental. O alto nível de pressão antrópica (siderúrgica, celulose, mineração de ferro) e o esgoto doméstico lançado diretamente no corpo aquático trazem como resultado a deteriorização da qualidade ambiental daquele importante tributário do Rio Doce.

A classificação do Rio Piracicaba “Classe 3” estabelecido pela Resolução CONAMA nº. 357 de 17/03/2005, em todos os pontos de coleta, não condiz com os resultados obtidos no presente trabalho. No entanto, este rio é utilizado pela comunidade tanto para pesca e recreação quanto para a dessedentação de animais, sugerindo que a cadeia alimentar está sujeita ao processo de biomagnificação por arsênio. Este trabalho apontou a necessidade da implantação de um programa de monitoramento e medidas mitigadoras para controle das fontes de poluição no Rio Piracicaba.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, C. Química Ambiental, trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. – 2ª ed. – Porto Alegre: Bookman, 2002, p.556 – 557.
2. CBH-DOCE: Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, Agência Nacional das Águas, 2006.
3. CEDEPLAR: Centro de Desenvolvimento e Planejamento Regional da Faculdade de Ciências Econômicas (FACE/UFGM), 2001.
4. CICCOC DE, LUCIA HELENA SALVETTI, Saúde Animal Peixe. Disponível em: <<http://www.saudeanimal.com.br>>, Acesso em janeiro/2006.
5. LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa, trad. Henrique E. Toma *et al* – 3ª ed. – São Paulo , Edgard Blücher Ltda, p . 328 – 458.
6. MACEDO, J. A. B. Introdução à Química Ambiental (Química & Meio Ambiente & Sociedade), Juiz de Fora, MG, 1ª Edição, 2002.
7. NRC (National Research Council). *Arsenic in drinking water*. Washington, DC. National Academic Press, 1999. 310p.
8. SMEDLEY, P.L., KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters Source and behaviour of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v.17, p.517-568, 2002.
9. QUEIROZ, Marluce T. A., Dissertação de Mestrado, Bioacumulação de Metais Pesados na Bacia do Rio Piracicaba, Minas Gerais, aplicando a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental, Dezembro/2006. Disponível em: <http://www.unilestemg.br/mestrado/dissertacoes/dissertacao_marluce.pdf> acesso em 29/10/2008.
10. QUEIROZ, Marluce Teixeira de Andrade; ZULIANI, Juliana Ramos Fioravante; SILVA, Allyson. Sullivan Rodrigues; SANTOS, Gisele Barbosa Ferreira; FERREIRA, Yasnaia de Souza. Educação Ambiental: Estratégias para a construção de práticas pedagógicas para o ensino fundamental e médio. In: V ENCONTRO MINEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2009, VIÇOSA, MINAS GERAIS. V EMEPRO, 2009.
11. USEPA. National Primary Drinking Water Regulations, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, v. 65, n. 121, June 22, 2000, p.38888-38983.
12. VEADO, M. A. R. V., MENEZES, M. A. B. C, QUEIROZ, M. T. A., COSTA, A. A. F., OLIVEIRA, A. H. *NUCLEAR APPLICATION IN SIUDIES OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN BRAZIL* In: 16 th Pacific Basin Nuclear Conference (16PBNB), 2008, Aomori. 16th Pacific Basin Nuclear Conference (16PBNB), 2008.
13. WHO. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, Geneva, World Health Organization. 2001a. Disponível em : <http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm>. Acesso em fevereiro, 2006.