

## Artigo Técnico

# Estudo sobre os teores de Tório, Urânio e Potássio nas águas superficiais e sedimento marginal do Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brasil

*Study on the levels of Th, U and K in surface water and marginal sediment of Piracicaba River, Minas Gerais, Brazil*

**Marluce Teixeira Andrade Queiroz<sup>1</sup>, Millor Godoy Sabará<sup>2</sup>, Carolina Andrade Queiroz<sup>3</sup>, Mônica Maria Diniz Leão<sup>4</sup>, Camila Costa Amorim<sup>5</sup>, Leonardo Ramos Paes de Lima<sup>6</sup>**

## RESUMO

Nesse estudo, o principal objetivo foi mensurar a concentração de tório, urânio e potássio aplicando a técnica da análise por Ativação Neutrônica Instrumental em dois compartimentos ambientais, águas superficiais e sedimento marginal, do rio Piracicaba, em Minas Gerais. Esse rio possui área de drenagem que inclui as regiões do Quadrilátero Ferrífero da Região do Vale do Aço, sujeitando-se a intensa ação antropogênica. As amostragens ocorreram em quatro pontos de coleta, localizados nos municípios de Fonseca, Rio Piracicaba, Nova Era e Ipatinga, nas estações seca e chuvosa. As concentrações determinadas para aqueles elementos no sedimento se apresentaram elevadas em comparação com os valores usualmente observados para o perfil geológico na região de estudo, denotando relação com o modelo de exploração econômica, notadamente com a mineração e siderurgia. Evidencia, também, a relação com a degradação do feldspato potássico e do quartzo. Na água superficial, constatou-se o incremento da concentração de tório e potássio em comparação com os valores do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº. 357/2005. Os achados desse estudo explicitaram a necessidade da adoção de medidas mitigadoras, visando a contenção dos danos ambientais.

**Palavras-chave:** radioisótopos; rio piracicaba; Minas Gerais; risco ambiental; análise por ativação neutrônica.

## ABSTRACT

In this study, the main objective was to measure the concentration of thorium, uranium and potassium applying the Neutron Activation Instrumental Analysis technique in two environmental compartments - surface water and marginal sediment - in river Piracicaba, Minas Gerais, Brazil. This river has a drainage area which includes the regions of the Iron Quadrangle in the Steel Valley Region, subject to intense anthropogenic action. Four collection points were sampled, being located in Fonseca, Rio Piracicaba, New Age and Ipatinga municipalities, in both the dry and rainy seasons. The concentrations detected for those elements in the sediment were high values when compared to those usually detected for the geological profile in the study area, showing a relation to the model of economic exploitation, especially with the mining and steel industries. It also highlights the connection with the degradation of potassium feldspar and quartz. In shallow water, an increase of thorium and potassium concentrations was found in accordance with values foreseen by the National Environmental Council (CONAMA) No. 357/2005. The findings in this study showed the need for the adoption of mitigating measures, in order to contain environmental damages.

**Keywords:** radioisotopes; rio piracicaba; Minas Gerais; environmental risk; neutron activation analysis.

## INTRODUÇÃO

A exigência quanto ao desenvolvimento sustentável é uma realidade associada ao crescimento socioeconômico com a demanda por novos serviços

e produtos em um mercado atingido duramente pela rapidez da evolução tecnológica. A dicotomia entre as facilidades alcançadas através dos recursos técnicos disponíveis e o bem-estar social faz parte dessa realidade.

<sup>1</sup>Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) - Belo Horizonte (MG), Brasil. Professor Titular do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (Unileste) - Coronel Fabriciano (MG), Brasil.

<sup>2</sup>Doutor em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) - São Carlos (SP), Brasil. Professor Nível B1 da Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) - Belo Horizonte (MG), Brasil.

<sup>3</sup>Graduada em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) - Viçosa (MG), Brasil. Pós-graduada em Engenharia de Segurança do Trabalho pelo Centro Unileste - Coronel Fabriciano (MG), Brasil. Engenheira de Segurança do INSS na agência do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

<sup>4</sup>Doutor em Génie de l' Antipollution pelo Institut National Des Sciences Appliquées - Toulouse (PA), França. Professor Titular da UFMG - Belo Horizonte (MG), Brasil.

<sup>5</sup>Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professor Adjunto da UFMG - Belo Horizonte (MG), Brasil.

<sup>6</sup>Doutor pela UFV - Viçosa (MG), Brasil. Professor Titular e Coordenador de Pesquisa e Extensão do Centro Unileste - Coronel Fabriciano (MG), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Marluce Teixeira Andrade Queiroz - Rua Thomaz Gonçalves, 164 - Bom Retiro - 35160-242 - Ipatinga (MG), Brasil - E-mail: marluce.queiroz@bol.com.br

**Recebido:** 11/08/13 - **Aceito:** 08/08/16 - **Reg. ABES:** 126287

Entre os benefícios trazidos, podemos citar o conforto, o aperfeiçoamento no diagnóstico médico, a automatização da produção com diminuição do esforço humano, dentre outros. Em contrapartida, também existem diversos indicadores negativos que se inserem nessa perspectiva, tais como a produção de contaminantes nos aterros industriais, o material lixiviado daqueles locais, destinação inadequada de resíduos, dentre outros fatores, constituindo-se na mesma medida em uma disfunção ambiental grave que coloca em risco a biodiversidade (LANGE *et al.*, 2006).

As pressões sociais também fazem parte desse contexto em escala crescente, decorrentes principalmente do amadurecimento alcançado em relação à percepção ambiental pelos consumidores, favorecendo o desenvolvimento de mecanismos reguladores, tais como políticas públicas e aperfeiçoamento dos mecanismos de fiscalização em diferentes segmentos industriais, contribuindo para a promoção do bem-estar social (AUBIN, 2010).

Nessa perspectiva, os processos produtivos são forçados a repensar seus produtos e serviços de tal forma que exerçam o menor impacto ambiental na totalidade do seu ciclo de vida útil, enfrentando paulatinamente a competitividade entre seus pares (LANGE *et al.*, 2006).

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) se destaca entre os eixos estratégicos do Governo Federal, buscando, dentre outros requisitos, coibir o desmatamento, favorecer o equilíbrio climático, proteger a biodiversidade e o patrimônio genético, garantir a qualidade da água e do ar, aperfeiçoar os modais de acessibilidade e estimular a aplicação de fontes energéticas mais limpas tanto em nível industrial quanto domiciliar, inserindo-se na premissa do desenvolvimento urbano sustentável (MMA, 2000).

No entanto, a execução da política nacional de gestão dos resíduos industriais e urbanos demanda urgência quanto à sua efetiva aplicação. Vale destacar que o lixo e o esgoto (doméstico e industrial) ainda são os principais problemas no país, apresentando concentrações significativas de elementos metálicos, exacerbando a problemática da degradação ambiental (MMA, 2000).

Os metais se destacam em relação à probabilidade de provocar transtornos aos componentes bióticos e abióticos dos ecossistemas. Em relação aos componentes bióticos é cientificamente comprovado que uma parcela significativa daqueles metais é reconhecidamente tóxica, repercutindo em patologias associadas à proliferação descontrolada de células, que leva à formação de um tecido anormal, em exposições acima do Limite de Tolerância Biológico (LTB), sendo capazes de comprometer diversos órgãos do corpo humano (Veneu *et al.*, 2012).

Esse estudo priorizou a análise das disfunções ambientais no Quadrilátero Ferrífero da Região do Vale do Aço, que se sujeita a intensa ação antropogênica, principalmente em decorrência do seu perfil produtivo, que inclui atividades de mineração e siderurgia (ROESER & ROESER, 2010). Dentre os possíveis indicadores, optou-se pela mensuração das concentrações de tório, urânio e potássio.

Em todo o meio ambiente há radiação terrestre, que pode ser encontrada em vários níveis. Isso depende da concentração da atividade

presente nas rochas, em solos, água, alimentos e até mesmo no corpo humano. Entre as fontes de radiação terrestre mais importantes estão o Potássio ( $^{40}\text{K}$  — meia vida de  $1,26 \times 10^9$  anos, emissor gama e beta) e as duas séries de elementos radioativos que têm sua origem no decaimento do Urânio ( $^{238}\text{U}$ ) e do Tório ( $^{232}\text{Th}$ ).

Os materiais radioativos de ocorrência natural são chamados *Naturally Occurring Radioactive Material* (NORM). Esses elementos encontram-se na crosta terrestre e em todos os seres vivos. Mesmo que a concentração dos NORM na maioria das substâncias naturais seja relativamente baixa, podem ocorrer altas concentrações devido a atividades humanas. Quando o aumento da concentração natural e, conseqüentemente, o aumento do nível de radioatividade em um material tem origem no processamento industrial, este passa a ser denominado *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material* (TENORM). Os radionuclídeos das séries do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$ , além do  $^{40}\text{K}$ , geralmente encontram-se presentes em materiais classificados como NORM e TENORM, o que pode causar um aumento significativo a ser considerado na exposição da população (EISENBUD, 1987). É importante mencionar que o  $^{232}\text{Th}$  e o  $^{238}\text{U}$  são responsáveis por séries radiativas naturais, nas quais há diversos radionuclídeos emissores alfa e beta de alta energia e longas meias-vidas (FRIEDLANDER, *et al.*, 1981).

O  $^{232}\text{Th}$  é um metal encontrado em quantidades pequenas na maioria das rochas e solos, sendo os mais comuns o mineral de terra rara de tório-fosfato e a monazita, ambos com elevada resistência à desagregação em função da prevalência das forças de adesão e coesão existentes no retículo cristalino, contendo em média 12% de óxido de tório, equivalente a  $15 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Entretanto, diversas pesquisas mostram que alguns daqueles minerais, ao se formarem, incorporaram  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  em quantidade que extrapola ao teor médio (ALVES; SUZUKI; SUZUKI, 2007; GONÇALVES *et al.*, 2015). O incremento na biodisponibilidade do Th pode ser favorecido através dos processos produtivos que promovem a desagregação do minério e o enriquecimento em óxido de tório, tal como a mineração e o beneficiamento dos seus produtos identificados na região de estudo (TONETTO & BONOTTO, 2002). O tório ocorre na natureza como  $^{232}\text{Th}$ , 100% de abundância isotópica, sendo emissor gama e alfa com meia-vida de mais de quatorze bilhões de anos. Ao se desintegrar, origina o isótopo do radônio ( $^{222}\text{Rn}$ ), ou outros isótopos, como o chumbo  $^{208}\text{Pb}$  (HAZENFRATZ *et al.*, 2016).

O urânio é de ocorrência natural, sendo constituído por três radionuclídeos,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , com abundâncias isotópicas de 0,0054, 0,7200 e 99,2700%, respectivamente, com meias-vidas longas: a do  $^{235}\text{U}$  é de 713 milhões de anos e a do  $^{238}\text{U}$  é de 4,5 bilhões de anos. O elemento pode ser encontrado no ar, nas rochas e solos, e em águas superficial e subterrânea em condição de equilíbrio químico dinâmico nos sistemas fechados (antigos), com razões isotópicas distintas (ROESER *et al.*, 2012). Paschoa (1998) informa que o teor médio de urânio em

solos gnáissicos oscila entre  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  e  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ . O urânio, por ser emissor alfa, oferece riscos radiobiológicos e químicos à saúde que podem desencadear doenças degenerativas graves incapacitantes (VIEHBERG *et al.*, 2012).

O potássio é encontrado em diversos tipos de rochas, tais como as rochas magmáticas alcalinas (carbonatitos, kimberlitos, kama-fugitos, flogopititos), rochas metassedimentares cálcio-silicáticas, e rochas oriundas do metassomatismo potássico (biotita xisto, flogopita xisto, biotitito, flogopitito), distribuídas de forma ampla e variável em todo o território do Brasil incluindo a região onde está localizado o rio Piracicaba, Minas Gerais. O elemento apresenta concentrações naturais entre o limite inferior de  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$  até o limite superior de  $63.300 \text{ mg.kg}^{-1}$ , justificando-se pela resistência daquelas formações rochosas aos mecanismos físico-químicos derivados da biogeocenose (SAPUCAIA; ARGOLLO; BARBOSA, 2005). O incremento do teor do metal alcalino no sedimento dos rios é atribuído principalmente às fontes antrópicas que são determinantes nas relações interdependentes entre biodiversidade, condições ambientais e biodisponibilidade (LACERDA & ROESER, 2014).

Os estudos deste trabalho foram embasados na aplicação da técnica nuclear de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI), método  $k_p$ . A técnica determina a concentração do elemento em uma amostra baseando-se na produção de radionuclídeos por meio da ativação por nêutrons de elementos estáveis e posterior medida da radiação gama emitida pelos radionuclídeos formados. É uma técnica sensível, exata e determina cerca de 70% dos elementos químicos da Tabela Periódica, de traços a percentagem. Isso porque esses elementos possuem isótopos com propriedades nucleares adequadas para serem determinados por ativação neutrônica.

Entre as principais vantagens da aplicação da técnica está a capacidade de análise multielementar, pois, em uma mesma amostra, diversos elementos são analisados simultaneamente, o que representa uma grande vantagem sobre as outras técnicas analíticas: não exige que a amostra seja solubilizada — condição essencial para serem aplicadas outras técnicas analíticas —; apresenta precisão e exatidão, sendo considerada técnica primária por ser rastreável.

No método  $k_p$ , padrões não são utilizados e sim monitores de fluxos de nêutrons, parâmetros espectrais do reator e sistema de espectrometria gama absolutamente calibrado (BODE; FERNANDES; GREENBERG, 2000; CAVALCANTE *et al.*, 2016; DE CORTE, 1987; DE SOETE; GIJBELS; HOSTE, 1972; FRIEDLANDER *et al.*, 1981; HAZENFRATZ *et al.*, 2016; MENEZES & JACIMOVIC, 2008; MENEZES *et al.*, 2003;).

A relevância quanto à divulgação dos resultados dessa pesquisa é entendida como elemento catalisador no processo de formação social, interiorizando a consciência ambiental, hábitos e preferências mercadológicas nos diversos núcleos sociais (LUZZI, 2012).

## METODOLOGIA

### Área de Estudo

O rio Piracicaba é considerado o principal formador do rio Doce, sendo integrante da Bacia do Médio rio Doce, abrangendo em sua área de influência o Parque Estadual do Rio Doce (PERD). A nascente do rio Piracicaba se encontra a 1.680 metros de altitude, em um dos vértices da serra do Caraça, no distrito ouro-pretano de São Bartolomeu, percorrendo cerca de 240 km até desaguar no rio Doce, entre os municípios de Ipatinga e Timóteo. O corpo hídrico possui como principais afluentes o rio do Peixe e o rio Santa Bárbara, pela margem esquerda, e o rio da Prata, na margem direita (CBH-DOCE, 2016). Além disso, ao longo do seu curso, o corpo hídrico recebe a descarga de dezenas de córregos e ribeirões, os quais compõem a rede de drenagem da Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba (BHRP) (QUEIROZ, 2006).

A BHRP é uma das seis Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRH) da parte mineira da bacia do rio Doce. Para fins de gestão, foi adicionada uma parte incremental a jusante da foz deste rio na Unidade de Planejamento e Gestão (UPGR) do rio Piracicaba. Esta possui uma área de  $216,13 \text{ km}^2$ , tendo o ribeirão Ipanema como principal curso d'água. Desta forma, a UPGRH do rio Piracicaba possui uma área de drenagem total de  $5.681,51 \text{ km}^2$ , contemplando 21 municípios mineiros. A UPGRH do rio Piracicaba é dividida em três regiões: alto, médio e baixo rio Piracicaba. Na região do Alto Piracicaba (ARPI) estão os municípios de Barão de Cocais, Bom Jesus do Amparo, Catas Altas, Itabira, Mariana, Ouro Preto, Santa Bárbara; na região do Médio Piracicaba (MRPI) inserem-se os municípios de Alvinópolis, Bela Vista de Minas, João Monlevade, Nova Era, Rio Piracicaba, São Domingos do Prata e São Gonçalo do Rio Abaixo; enquanto na região do Baixo Piracicaba (BRPI) estão os municípios de Antônio Dias, Coronel Fabriciano, Ipatinga, Jaguarauçu, Marliéria, Santana do Paraíso e Timóteo (CBH-DOCE, 2016).

As principais classificações geológicas do solo e sedimento do rio Piracicaba são o Latossolo Vermelho Amarelo; Podzólico Vermelho Amarelo e Latosolo Vermelho Amarelo, que são acentuadamente drenados, ocorrendo 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 em função da sua formação a partir de rochas gnáissicas, leuco e mesocráticas, sobretudo de caráter ácido, magmáticos charnoquitos, xistos e de depósitos argilo-arenosos (CBH-DOCE, 2016).

As características litológicas e hidrológicas, assim como a distribuição e incidência de processos supérgenos podem causar a remoção e/ou concentração dos elementos radioativos pesquisados ao longo do rio Piracicaba. Nesse contexto, mostra-se relevante adotar pontos de coleta distintos que realmente possam contribuir na elucidação dos impactos antrópicos e nas consequências para a biodiversidade (QUEIROZ, 2006).

## Amostragens

As amostras de água e sedimento de borda da BHRP foram coletadas em campanhas quadrimestrais entre julho de 2007 e julho de 2012, abrangendo, assim, as estações seca (julho), chuvosa (novembro) e intermediária (março), períodos distintos relacionados ao regime de precipitação pluviométrica.

Foram coletados 200 mL de água em cada ponto e 300 g de sedimento. Os pontos de coleta foram selecionados de tal forma a percorrer o rio Piracicaba desde as proximidades de sua nascente até a proximidade da sua foz, sendo localizados nos municípios de Fonseca (P<sub>1</sub>), Rio Piracicaba (P<sub>2</sub>), Nova Era (P<sub>3</sub>) e Ipatinga (P<sub>4</sub>), sendo as amostras obtidas com observância das normas técnicas adequadas para evitar contaminação. As amostras foram conservadas a 4°C até o momento de preparo para análise. A Tabela 1 mostra as coordenadas dos pontos de coleta no rio Piracicaba e as atividades desenvolvidas no solo da região.

## Preparo das Amostras e Aplicação do Método Analítico

Para as amostras de água superficial, um volume de 200 mL de cada amostra foi concentrado para 30 mL, tendo antes sido aciduladas com ácido nítrico. Este volume final foi transferido para *vials* de polietileno adequados para análise. Já as amostras de sedimento de borda foram secas em temperatura ambiente. Uma alíquota de 300 mg de cada amostra foi acondicionada em recipientes de polietileno adequados para a análise.

As amostras e os comparadores de sódio foram irradiados por oito horas na mesa giratória do reator TRIGA MARK I IPR-R1, que, a uma potência de 100 kW, produz um fluxo de nêutrons térmicos médio de  $6,35 \times 10^{11}$  nêutrons  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  (MENEZES & JACIMOVIC, 2008). Após a irradiação, foram esperados dois dias para iniciar a espectrometria gama, tempo necessário para o decaimento dos radionúclídeos interferentes de meias-vidas mais curtas.

A espectrometria gama foi executada em um sistema composto de detector HPGe, CANBERRA, de 50% de eficiência nominal e resolução de 1,85 keV para a energia de 1.332 keV do <sup>60</sup>Co, gerado eletronicamente pelo equipamento Digital Spectrum Analyser 2000. A aquisição dos espectros gama foi executada pelo programa Genie 2000,

CANBERRA. Para a análise dos espectros gama, foi utilizado o programa Genie 2000, assim como para os cálculos de concentração elementar, que foram executados com o auxílio de uma planilha de cálculo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Teor de Tório

Foram determinadas concentrações distintas de Th no rio Piracicaba, possivelmente relacionadas com os aspectos morfológicos do solo e os diferenciais quanto ao uso e ocupação do solo nas diversas localidades, culminando com a exacerbação do risco ambiental no ponto de coleta localizado em Nova Era (P<sub>3</sub>) e Ipatinga (P<sub>4</sub>), que alcançaram respectivamente 119  $\text{mg.kg}^{-1}$  e 108  $\text{mg.kg}^{-1}$  (Figura 1), extrapolando o valor típico (15  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) normalmente identificado para o tipo de sedimento encontrado naquele corpo aquático.

Outro aspecto relevante também se relaciona com as características intrínsecas dos minérios contendo Th, que os tornam de difícil dissolução em meio aquoso, tendendo à deposição em reduzidas concentrações dos seus íons, sendo raramente mensurado na fase líquida (TONETTO & BONOTTO, 2002). Essa mesma situação foi identificada no rio Piracicaba, excetuando-se o P<sub>4</sub>, indicando que o perfil produtivo da Região Metropolitana do Vale do Aço, Minas Gerais, promoveu uma condição bastante singular naquela localidade, possivelmente em consequência da descarga de efluentes industriais e favorecendo a biodisponibilidade do Th também no meio aquático (Figura 2).

A peculiaridade da presença do Th na fase líquida (Figura 2) indica stress ambiental, sendo o problema possivelmente desencadeado através da adsorção do metal por materiais orgânicos ou inorgânicos em suspensão no corpo aquático. O agravamento também conduz à incorporação do radioisótopo na cadeia alimentar, em seus diversos níveis tróficos, através da formação de um colóide insolúvel com probabilidade de longa permanência no trato intestinal, ocasionando a retenção do material sólido e repercutindo em diversas patologias de grande nocividade (TONETTO & BONOTTO, 2002).

O risco é associado à solubilidade do sal do metal, que é susceptível às condições físico-químicas, dentre elas a redução do pH

**Tabela 1** - Coordenadas dos pontos de coleta no rio Piracicaba e uso do solo a montante.

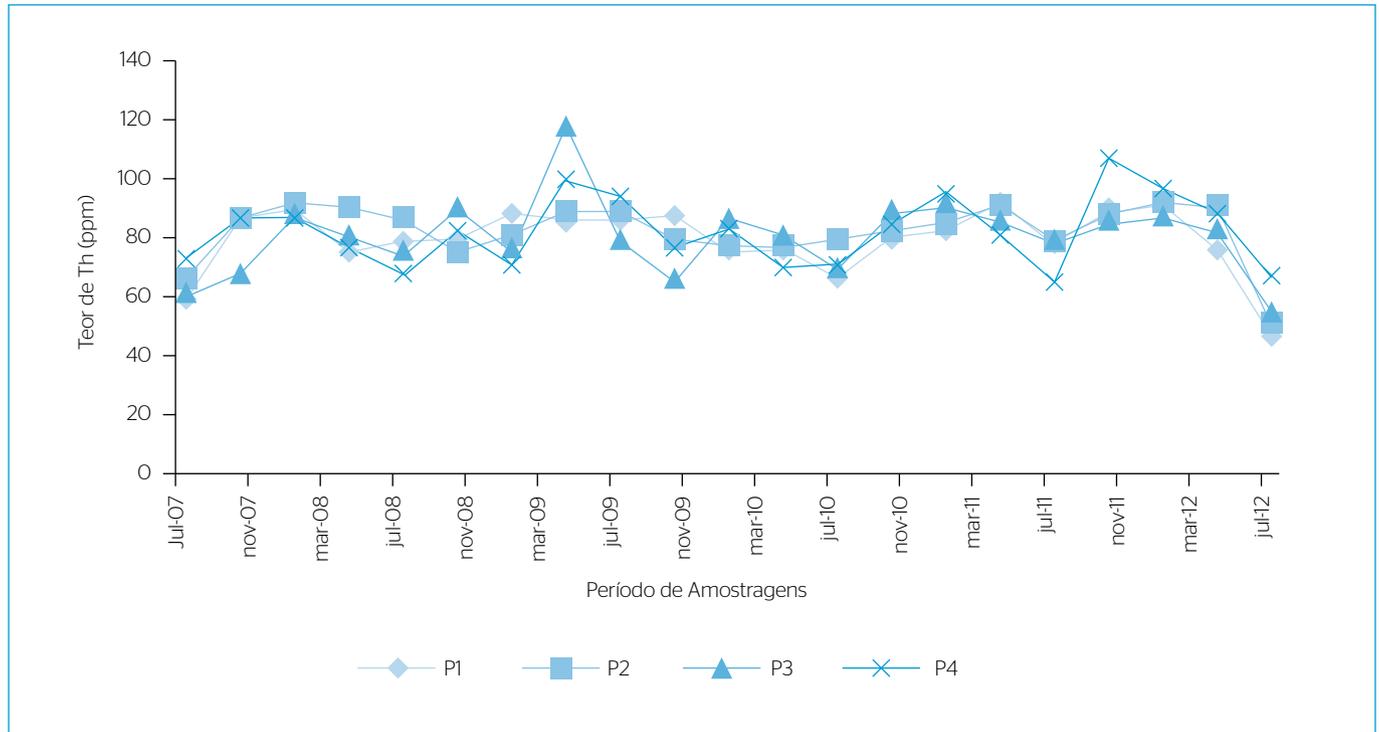
Ponto de coleta	Coordenadas	No solo, a montante
P <sub>1</sub> (Fonseca)	S 20°09'26,4 WO 43°17'47,3	Atividades agrícolas (aplicação de agrotóxicos) e pecuárias (criação extensiva de rebanho bovino); lançamento de esgoto doméstico sem tratamento; mineração.
P <sub>2</sub> (Rio Piracicaba)	S 19°55'54,2 WO 43°10'26,2	Limite entre a área rural e urbana; atividades agropecuárias; lançamento de esgoto doméstico sem tratamento e efluente industrial; extração de minérios metálicos.
P <sub>3</sub> (Nova Era)	S 19°43'50,0 WO 43°00'51,0	Pecuária extensiva e lançamento de efluente industrial.
P <sub>4</sub> (Ipatinga)	S 19°30'42,8 WO 42°33'22,9	Lançamento de efluente industrial, principalmente decorrente de processo siderúrgico e curtume; ocupação urbana inadequada.

Fonte: Queiroz, 2006.

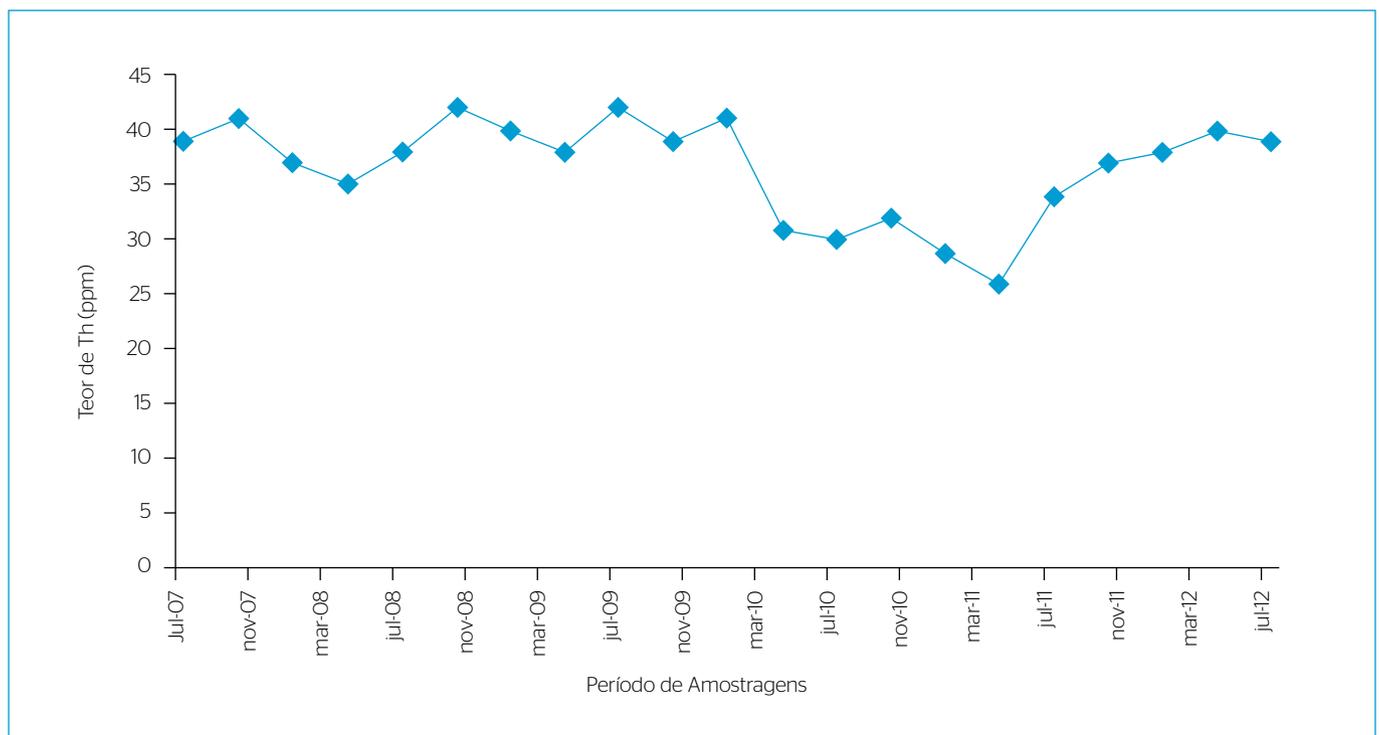
em função dos despejos industriais em corpos receptores (HELLER & PÁDUA, 2006). Nesse estudo, verificou-se que o pH na água da BHRP em todas as amostragens se apresentou levemente ácido, oscilando entre um valor mínimo 5,35 (P4) na estação seca até o

máximo de 6,89 (P1) na estação intermediária, conforme dados apresentados na Figura 3.

Os dados coletados também evidenciaram variações significativas do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) na BHRP (Figura 4),



**Figura 1** - Concentração de Tório no sedimento do rio Piracicaba.



**Figura 2** - Concentração de Tório em P<sub>4</sub> na água do rio Piracicaba.

principalmente entre as estações com diferentes índices de precipitação pluviométrica, explicitando a importância da autodepuração do corpo aquático, conforme enfatizado por Sipaúba-Tavares e Dias (2014). Além disso, foi identificada uma relação positiva entre o crescimento no aporte dos substratos orgânicos pigmentados

relacionados com a heterotrofia aquática (BIANCHINI JR. et al., 2015) e incremento na disponibilidade do gás carbônico lixiviado no rio Piracicaba.

Vale destacar que diversos estudos confirmam forte interação entre a COD e íons de metais pesados com produção de quelantes solúveis,

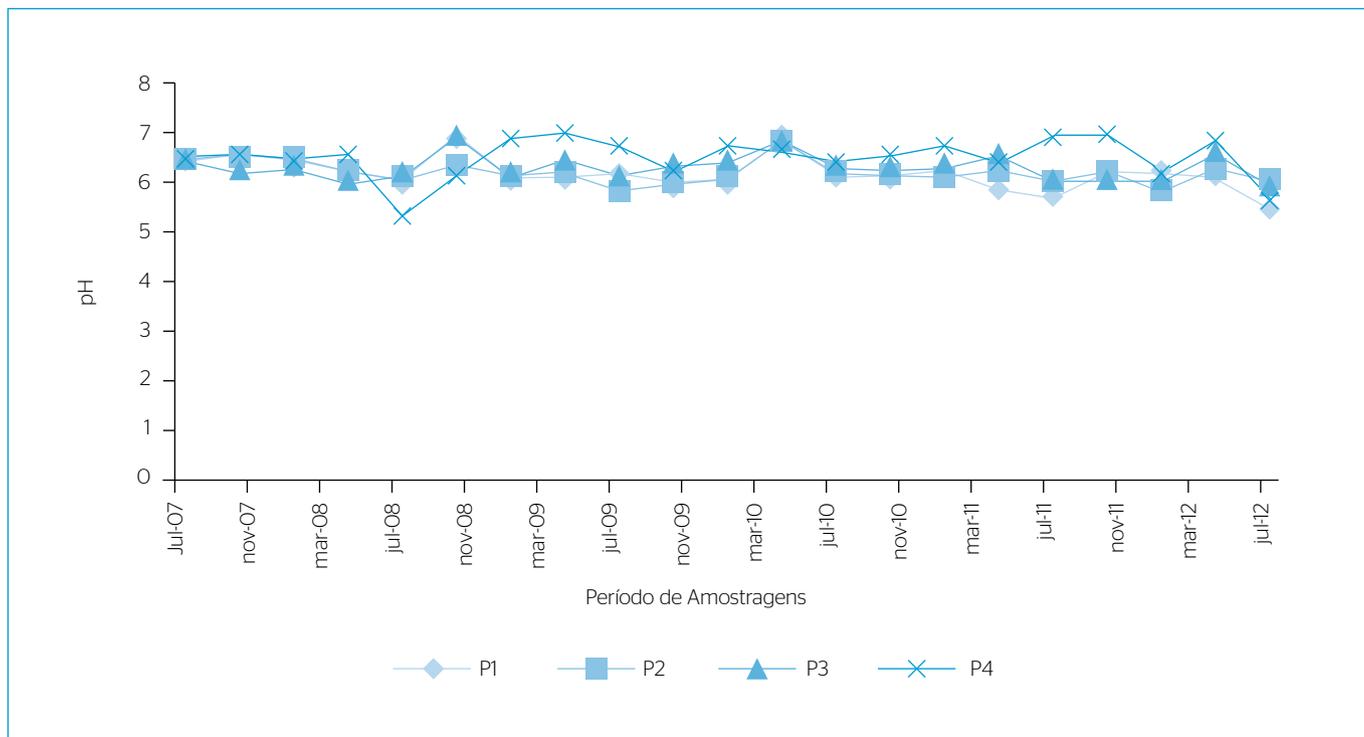


Figura 3 - Variação do pH no rio Piracicaba.

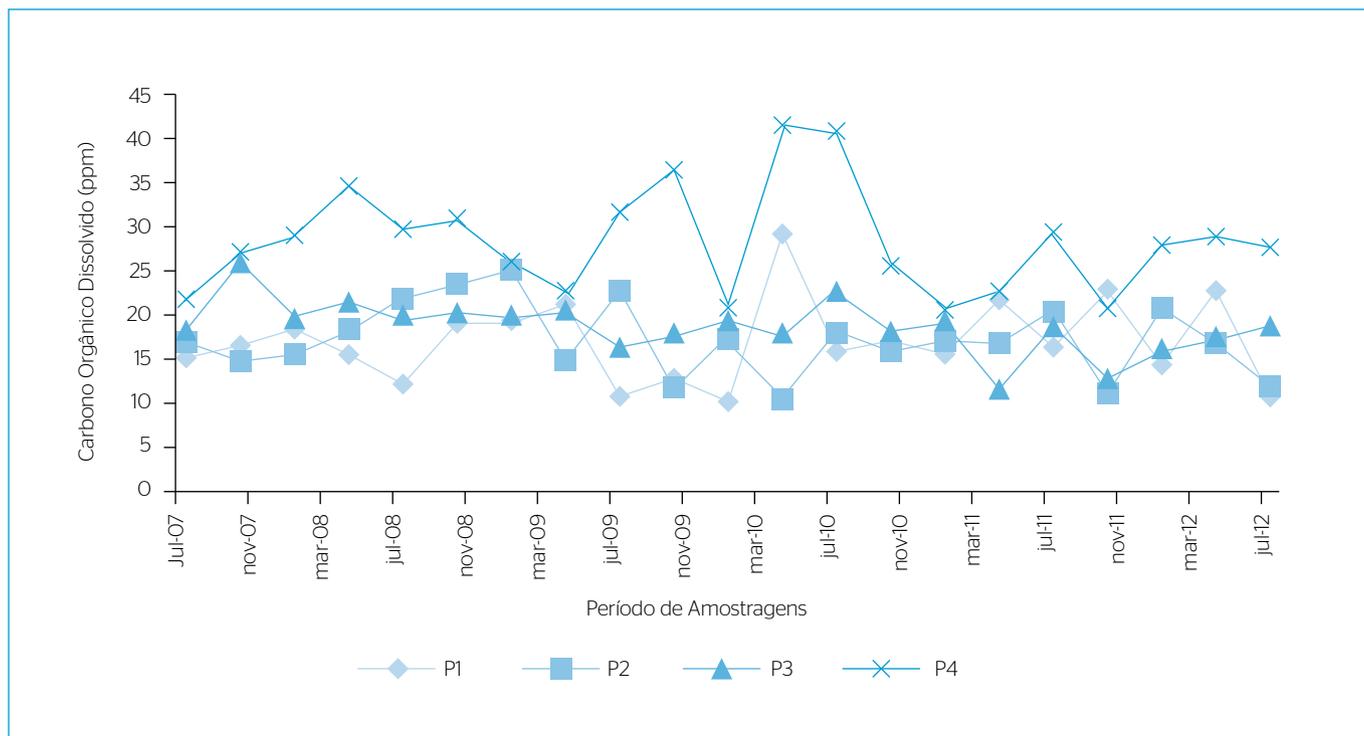


Figura 4 - Variação do Carbono Orgânico Dissolvido no rio Piracicaba.

favorecendo os mecanismos de transporte daqueles poluentes na coluna d'água (BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009).

Outro agravante se referiu ao lançamento do esgoto sanitário sem tratamento diretamente em diversas localidades da BHRP (QUEIROZ *et al.*, 2015), constituindo-se em fator positivo para o incremento do COD e dos teores do Th232 no corpo aquático.

## Teor de Urânio

Em consonância com esse perfil pedológico, foi identificada a presença de urânio no sedimento do rio Piracicaba em todos os pontos de coleta. No entanto, extrapolaram o valor usual em todas as amostragens do sedimento de corrente. Em P<sub>4</sub> (proximidades da foz), o teor dos radioisótopos atingiu 36,5 mg.kg<sup>-1</sup> (Figura 5).

Nesse estudo, a elevação nos teores dos isótopos de urânio no sedimento marginal (Figura 5) pode ser atribuída, dentre outros fatores, à presença da alumina-silicato, zeólita, com elevado volume poroso, encontrada naturalmente na fração fina, sendo capaz de atuar como peneira molecular adsorvendo o radioisótopo em seu retículo cristalino.

O fenômeno da adsorção do urânio pela zeólita ocorre, em geral, quando a razão entre o teor de silício e alumínio alcança valor inferior à unidade numérica (Si/Al < 1), possibilitando a aproximação os centros ácidos, onde existem cargas negativas muito próximas, permitindo a acomodação de cátions polivalentes e polarizados, tais como U<sup>+3</sup>, U<sup>+4</sup>, U<sup>+5</sup> e U<sup>+6</sup> (ALCANTARA; IZIDORO; FUNGARO, 2015).

Os dados coletados denotaram relação com o grande aporte de substâncias químicas vinculadas ao perfil produtivo regional e com

os aspectos morfológicos daquele corpo aquático, que apresenta em seu curso superior leito rugoso e a produção de zonas mortas devido à baixa velocidade notadamente na região próxima à foz (P<sub>4</sub>) com deságüe no Rio Doce, Minas Gerais (FABRI; CARNEIRO; LEITE, 2013).

Além disso, investigou-se o teor do U dissolvido no corpo aquático, condição geralmente associada à fragilização da rede cristalina mineral, possivelmente em decorrência do decaimento radioativo e das condições físico-químicas — capazes de oportunizar a oxidação dos radioisótopos do urânio para a forma catiônica hexavalente (U<sup>+6</sup>) que apresenta maior coeficiente de solubilidade —, com destaque para o pH, que oscilou entre 6,38 e 6,46 (Figura 3), o potencial redox ( $E_{red}^0$ ) que oscilou entre +91 e +287 mV e a condutibilidade elétrica (CE) entre 37,6 e 44,6  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , evidenciando que a BHRP se caracterizava como um meio redutor, ácido e pouco mineralizado, mostrando concordância com os achados de Sawakuchi *et al.* (2016) e Queiroz (2006).

Todavia, os resultados obtidos aplicando a AANI na água superficial não indicaram a presença dos cátions do urânio naquele compartimento ambiental no período de estudo. Nesse contexto, pode-se intuir a probabilidade da existência de quantidades ínfimas do radioisótopo dissolvidos na água em concentrações inferiores ao Valor Máximo Permitido (VMP) estabelecido na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n°. 357/2005, correspondente a 0,02 mg.L<sup>-1</sup>.

## Teor de Potássio

A partir dos dados coletados através da AANI, constatou-se elevada concentração do potássio (Figura 6), porém em na mesma faixa dos valores

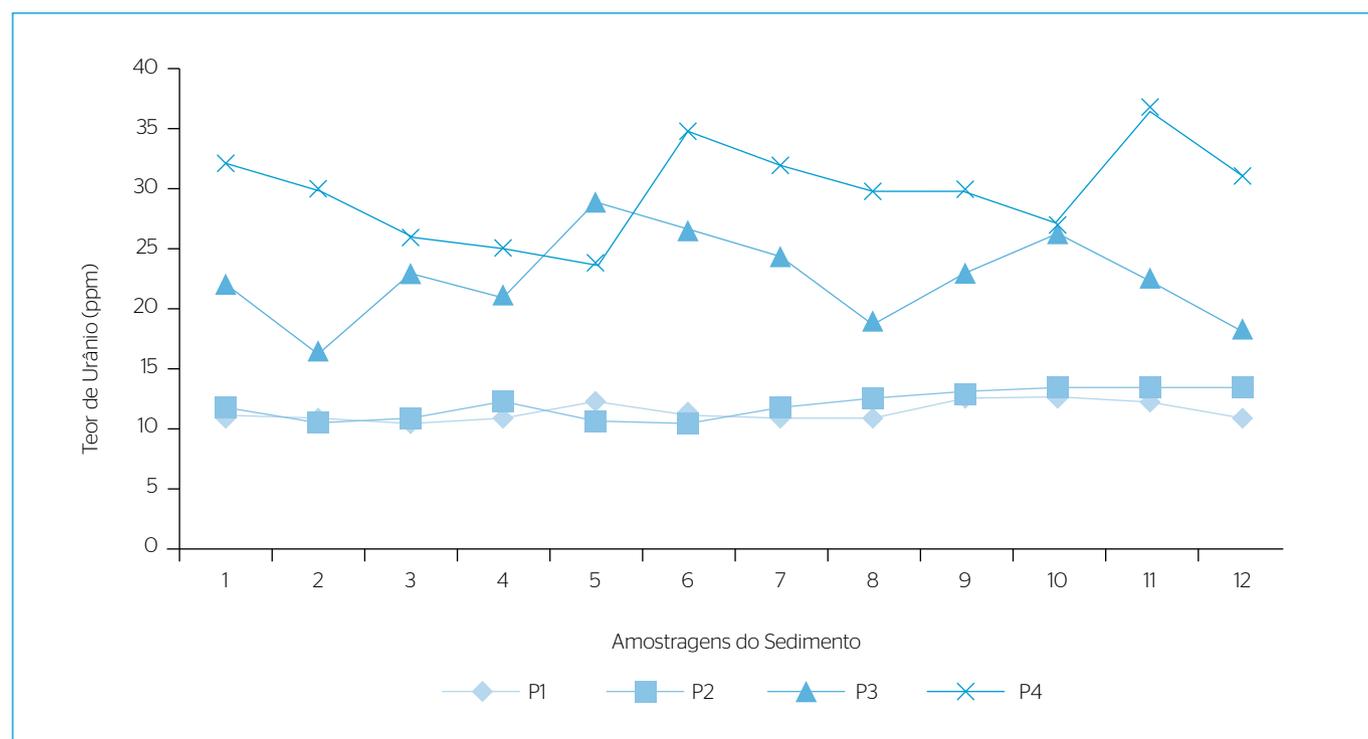


Figura 5 - Concentração do Urânio no sedimento do rio Piracicaba.

típicos preconizados pela academia para o tipo de solo presente no rio Piracicaba, Minas Gerais.

Vale destacar que nas proximidades da foz do corpo aquático (P<sub>4</sub>), as maiores concentrações de K foram detectadas (Figura 6), denotando relação com a degradação da cobertura vegetal retirada da mata ciliar, desbarrancamento e assoreamento naquela localidade (SÁ & SÁ, 2006).

Outro aspecto importante está relacionado à elevação da concentração do K também na água superficial em todos os pontos de coleta (Figura 7). Em geral, o metal é identificado em baixas concentrações nas águas naturais (≤10 ppm), já que rochas que contêm aquele elemento são

relativamente resistentes às condições de intempéries. Além disso, o potássio é encontrado na forma catiônica (K<sup>+</sup>) biodisponível, oportunizando a sua incorporação pela biota (PEREIRA et al., 2006). Reynalte-Tataje et al. (2012) destacam que se trata de elemento nutricional essencial para o desempenho zootécnico dos organismos abrangendo os aspectos pertinentes ao metabolismo, movimento migratório e reprodução dos peixes.

O fenômeno se relacionou, provavelmente, com a dissolução do isótopo na água intersticial seguido do transporte por difusão através da interface água-sedimento. Trata-se da migração das regiões de maior concentração do isótopo (formações rochosas) àquelas de menor

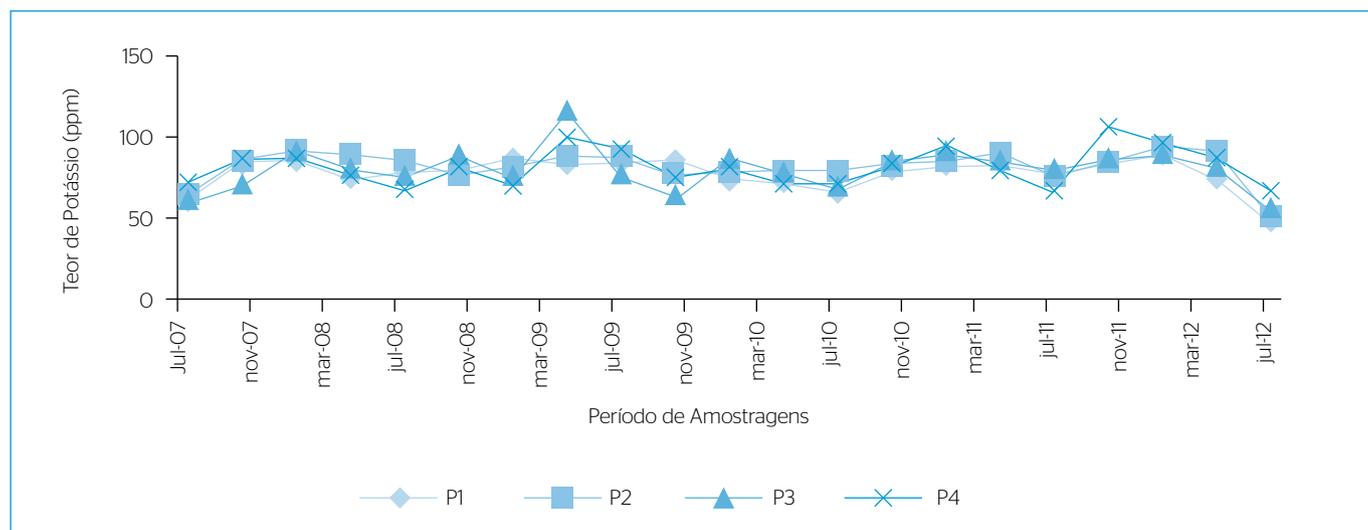


Figura 6 - Teor do Potássio no sedimento do rio Piracicaba.

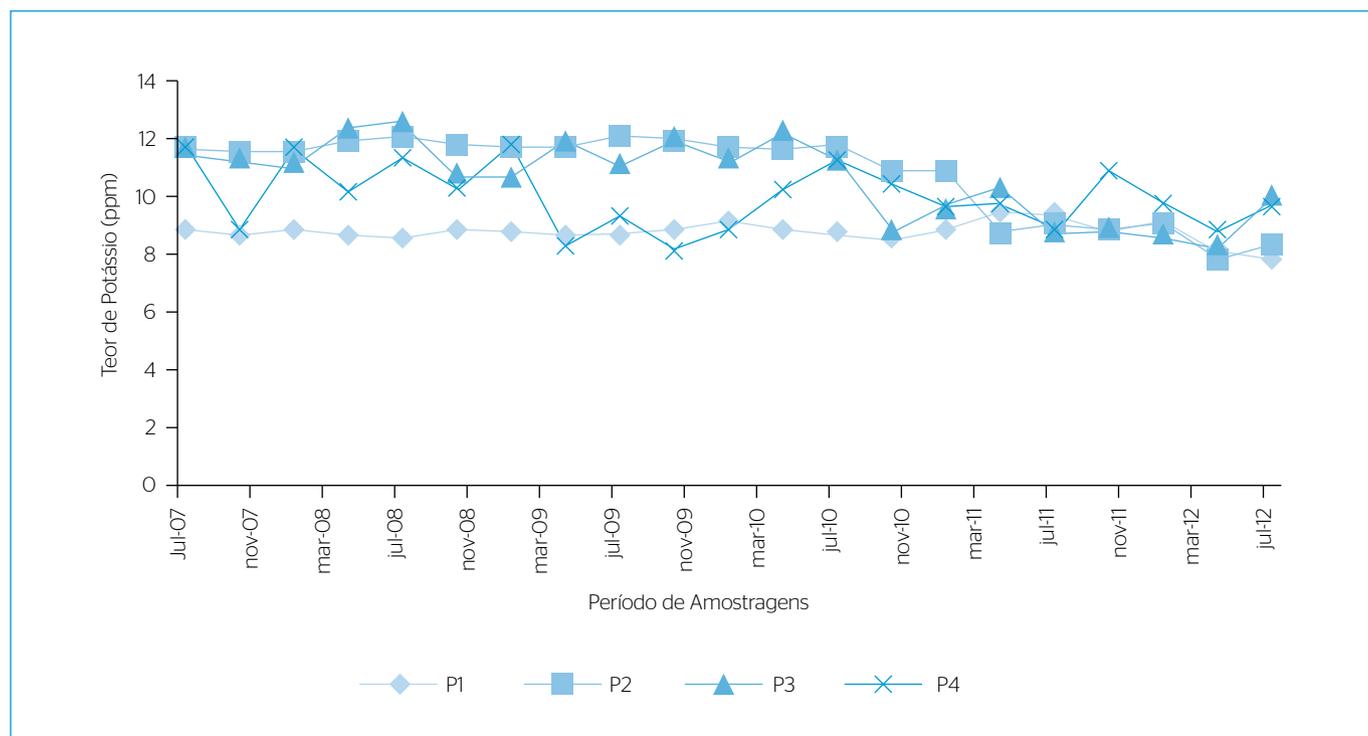


Figura 7 - Concentração de Potássio na água superficial.

concentração (coluna d'água), influenciada pelos parâmetros físico-químicos, tais como saturação de oxigênio, potencial redox e pH, dentre outros (SAPUCAIA; ARGOLLO; BARBOSA, 2005). Além disso, sais de potássio são largamente usados na indústria para a produção dos fertilizantes agrícolas, entrando nas águas doces através das descargas industriais e lixiviação das áreas cultivadas que se caracterizam como suas principais fontes antrópicas (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

O significativo incremento de  $k$  na água superficial (Figura 6) explica também a deterioração dos recursos naturais associada à monocultura de eucalipto, prática usual na região de estudo. Além disso, a análise comparativa entre os resultados relativos à concentração de  $k$  no sedimento (Figura 6) e seus íons dissolvidos na água superficial (Figura 7) retratou o antagonismo do equilíbrio dinâmico entre água e sedimento em todas as estações de amostragem. Vale destacar que a rocha gnaisse é um dos principais componentes do grupo geológico na área de estudo e se caracteriza pela sua elevada capacidade de resistência mecânica, normalmente preservada nas frações mais grosseiras do solo. Nessa perspectiva, os resultados encontrados denotaram o elevado intemperismo ao longo de todo perfil da BHRP, Minas Gerais, Brasil.

## CONCLUSÕES

Os resultados desse estudo mostraram a biodisponibilidade de tório, potássio e urânio no sedimento de borda em quantidade elevada para aquele tipo de formação pedológica. Além disso, foram mensurados teores elevados de tório e potássio na água superficial e não foi observada elevada concentração de urânio total dissolvido no corpo hídrico nos pontos de coleta pesquisados.

A degradação do rio Piracicaba observada sugere relação com o alto potencial poluidor dos resíduos industriais e esgoto doméstico. Além disso, verificou-se a deposição contínua e direta do esgoto domiciliar no corpo receptor, favorecendo inclusive a bioacumulação na fauna e flora. Diante desse contexto, entende-se que os programas de gerenciamento e recuperação para aquele corpo aquático devem ser aperfeiçoados. A instalação de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) nos municípios, a fiscalização das empresas quanto à descontaminação de seus efluentes e a educação ambiental continuada são apontadas como as principais medidas mitigadoras a serem desenvolvidas de maneira mais eficaz. Cabe aí, a ação imediata dos gestores públicos.

## REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, R.R.; IZIDORO, J.C.; FUNGARO, D.A. (2015) Synthesis and characterization of surface modified nanomaterial zeolitic from coal fly ash. *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, v. 1, p. 370-377.
- ALVES, M.C.; SUZUKI, L.G.A.S.; SUZUKI, L.E.A.S. (2007) Densidade do solo e infiltração de água como indicadores da qualidade física de um Latossolo Vermelho distrófico em recuperação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 31, n. 4, p. 617-625.
- AUBIN, L.A.J. (2010) Articulando os paradigmas da Cultura de Paz e do Desenvolvimento Sustentável: desafios locais e globais. In: PELIZZOLI, M.L. (Org.). *Articulando os paradigmas da Cultura de Paz e do Desenvolvimento Sustentável: desafios locais e globais*. 1ª ed., p. 145-175.
- BEZERRA, P.S.S.; TAKIYAMA, L.R.; BEZERRA, C.W.B. (2009) Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. *Acta Amazonica*, v. 39, n. 03, p. 639-648.
- BIANCHINI JUNIOR, I.; CUNHA-SANTINO, M.B.; MILAN, J.A.M.; RODRIGUES, C.J.; DIAS, J.H.P. (2015) Model parameterization for the growth of three submerged aquatic macrophytes. *Journal of Aquatic Plant Management*, v. 53, p. 64-73.
- BODE, P.; FERNANDES, E.A.N.; GREENBERG, R.R. (2000) Metrology for chemical measurements: Purism, pragmatism and the position of INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 245, p. 109-114.
- CAVALCANTE, F.H.M.; PEREIRA, L.F.D.; CARBONARIA, A.W.; MESTNIK-FILHO, J.; SAXENA, R.N. (2016) A method to determine contributions to the hyperfine field at Ce probes in magnetic hosts: Application to Ce impurities at RE sites in REAg (RE=Gd, Tb, Dy, Ho) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 660, p. 148-158.
- CBH-DOCE - COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE. (2016) *Considerações sobre o Enquadramento das Águas da Bacia do Rio Piracicaba*. Disponível em: <<http://www.cbhdoce.org.br>>. Acesso em: 04 jul. 2016.
- DE CORTE, F. (1987) *The  $k_0$ -standardization method: A move to the optimization of NAA*. Tese. University of Gent, Belgium.
- DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. (1972) *Neutron Activation Analysis*. New York: John Wiley and Sons.
- EISENBUD, M. (1987) *Environmental radioactivity*. 3ª ed. New York: Academic.
- Fabri, E.S.; CARNEIRO, M.A.; LEITE, M.G.P. (2013) Hydrogeochemical characteristics of pit lakes formed in abandoned ornamental rocks quarries of Campo Belo Metamorphic Complex, Minas Gerais, Brazil. *Management of Environmental Quality*, v. 24, n. 1, p. 82-93.
- FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MACIAS, E.S.; MILLER, J.M. (1981) *Nuclear and Radiochemistry*. 3 ed. New York: John Wiley & Sons.

- GONÇALVES, L.; ALKMIM, F.F.; PEDROSA-SOARES, A.C.; DUSSIN, I.A.; VALERIANO, C.M.; LANA, C.; TEDESCHI, M. (2015) Granites of the intracontinental termination of a magmatic arc: An example from the Ediacaran Araçuaí Orogen, Southeastern Brazil. *Gondwana Research*, v. 30, p. 101-125.
- HAZENFRATZ, R.; MUNITA, C.J.A.S.; GLASCOCK, M.D.; NEVES, E.G. (2016) Study of exchange networks between two Amazon archaeological sites by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 309, 2016, p. 195-205.
- HELLER, L. & PÁDUA, V.L. (2006) *Abastecimento de água para consumo humano*. 1. ed. Minas Gerais: UFMG.
- LACERDA, F.M. & ROESER, H.M.P. (2014) Análise geoquímica e ambiental para descrição da Bacia do Rio Oratórios (MG). *Geochimica Brasiliensis*, v. 28, p. 227-236.
- LANGE, L.C.; ALVES, J.F.; AMARAL, M.C.S.; MELO JUNIOR, W.R. (2006) Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 2, p. 318-326.
- LUZZI, D.A. (2012) *Educação e Meio Ambiente, uma relação intrínseca*. 1. ed. São Paulo: Manole.
- MENEZES, M.A.B.C. & JACIMOVIC, R. (2008) Validation of the  $k_0$  IAEA software using SMELs material at CDTN/CNEN, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 278, n. 3, p. 607-611.
- MENEZES, M.A.B.C.; SABINO, C.V.S.; FRANCO, M.B.; KASTNER, G.F.; ROSSI, E.H.M. (2003)  $k_0$  - Instrumental Neutron Activation Analysis Establishment at CDTN, Brazil: A successful story. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 257, n. 3, p. 627-632.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. (2000) Fundação SOS Mata Atlântica. Fundação Biodiversidades. Instituto de Pesquisas Ecológicas. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Instituto Estadual de Florestas. *Avaliação e ações prioritárias para conservação da biodiversidade da Mata Atlântica e Campus Sulinos*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>, Acessado em: 23/05/15.
- OLIVEIRA, S.P.; CANDIDO, M.J.D.; WEBER, O.B.; XAVIER, F.A.S.; ESCOBAR, M.E.O.; OLIVEIRA, T.S. (2016) Conversion of forest into irrigated pasture I. Changes in the chemical and biological properties of the soil. *Catena*, v. 137, p. 508-516.
- Paschoa, A.S. (1998) Potential Environmental and Regulatory Implications of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM). *Applied Radiation and Isotopes*, v. 49, n. 3, p. 189-196.
- PEREIRA, M.R.; SAAVEDRA, M.J.; ALVES, C.; MARTINS, F.; MACHADO, M.; LOPES, S. (2006) A qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Sôrdo (Norte de Portugal). Caracterização físico-química e bacteriológica da água superficial. *Geonovas*, v. 20, p. 73-85.
- QUEIROZ, M.T.A. (2006) Bioacumulação de Metais Pesados na Bacia do Rio Piracicaba, Minas Gerais, aplicando a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (ANI). Tese (Mestrado) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais.
- QUEIROZ, M.T.A.; SABARA, M.G.; QUEIROZ, C.A.; LIMA, L.R.P.; LEAO, M.M.D.; AMORIM, C.C. (2015) Estudo de Caso: Análise Espaço-Temporal do Ribeirão Caladinho, Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba, Minas Gerais, para Abastecimento Público. *Ciência e Natura*, v. 37, p. 141-150.
- REYNALTE-TATAJE, D.A.; ZANIBONI-FILHO, E.; BIALETZKI, A.; AGOSTINHO, A.A. (2012) Temporal variability of fish larvae assemblages: influence of natural and anthropogenic disturbances. *Neotropical Ichthyology*, v. 10, n. 4, p. 837-846.
- Roeser, H.M.P. & Roeser, P.A. (2010) O quadrilátero ferrífero - MG, Brasil: Aspectos sobre a história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. *Geonomos*, v. 18, n. 1, p. 33-37.
- Roeser, P.A.; Franz, S.O.; Litt, T.; Ülgen, U.B.; Hilgers, A.; Wulf, S.; Wennrich, V.; Ön, S.A.; Viehberg, F.A.; Çagatay, M.N.; Melles, M. (2012) Lithostratigraphic and geochronological framework for the paleoenvironmental reconstruction of the last -36 ka cal BP from a sediment record from Lake Iznik (NW Turkey). *Quaternary International*, v. 274, p. 73-87.
- SÁ, I.B. & SÁ, I.I.S. (2006) Sedimentação do rio São Francisco: uma abordagem utilizando técnicas de sensoriamento remoto orbital e geoprocessamento. In: GIULIETTE, A.M. & QUEIROZ, L.P. (Ed.). *Modelos de gestão das águas superficiais e subterrâneas*. Recife: Associação. Recife: Associação Plantas do Nordeste. v. 6, p. 15-23.
- SAPUCAIA, N.S.; ARGOLLO, R.M.; BARBOSA, J.S.F. (2005) Teores de potássio, urânio, tório e taxa de produção de calor radiogênico no embasamento adjacente às bacias sedimentares de Camamu e Almada, Bahia, Brasil. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 23, n. 4, pp. 453-475.
- SAWAKUCHI, H.O.; BASTVIKEN, D.; SAWAKUCHI, A.O.; WARD, N.D.; BORGES, C.D.; TSAI, S.M.; RICHEY, J.E.; BALLESTER, M.V.R.; KRUSCHE, A.V. (2016) Oxidative mitigation of aquatic methane emissions in large Amazonian rivers. *Global Change Biology*, v. 22, p. 1075-1085.
- SIPAÚBA-TAVARES, L.H.; DIAS, S.G. (2014) Water quality and communities associated with macrophytes in a shallow water-supply reservoir on an aquaculture farm. *Brazilian Journal of Biology*, v. 74, p. 420-428.
- TONETTO, É.M. & BONOTTO, D.M. (2002) Mobilização de tório em águas subterrâneas de Águas da Prata, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 32, n. 3, p. 343-350.
- VENEU, D.M.; PINO, G.A.H.; TOREM, M.L.; SAINT-PIERRE, T.D. (2012) Biosorptive removal of cadmium from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain. *Minerals Engineering*, v. 29, p. 112-120.
- Viehberg, F.A.; Ülgen, U.B.; Damci, E.; Franz, S.O.; Ön, S.A.; Roeser, P.A.; Çagatay, M.N.; Litt, T.; Melles, M. (2012) Seasonal hydrochemical changes and spatial sedimentological variations in Lake Iznik (NW Turkey). *Quaternary International*, v. 274, p. 102-111.