

Valores de *background* para metais potencialmente tóxicos em moluscos biomonitoradores do rio Ribeira de Iguape (PR/SP)

Letícia Manolio de Paula MARTINS¹, Joel Barbujianni SIGOLO², Valéria Guimarães Silvestre RODRIGUES³

1 – PROCAM – USP - leticiamanolio@usp.br; 2.- Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental – IGc - USP - jbsigolo@usp.br; 3.- Departamento de Geotecnia – EESC - USP - valguima@usp.br

Resumo

A região do Vale do Ribeira foi caracterizada por intensa atividade de mineração, cujo interesse principal era a obtenção de chumbo (Pb) e metais preciosos como ouro e prata. As condições de mineração foram predominantemente rudimentares, não havendo controle sobre o impacto ambiental gerado durante a fase extrativa e de beneficiamento do minério. O objetivo desse trabalho foi determinar os valores de *background* para cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), zinco (Zn) e cobre (Cu), em duas espécies de moluscos bivalves límnicos, *Corbicula fluminea* e *Anodontites tenebricosus*, coletados na porção a montante do rio Ribeira de Iguape, acima da área de lançamento dos rejeitos de mineração. Os tecidos dos moluscos foram separados das conchas, liofilizados e analisados em espectrômetro de massa (ICP/MS) e em espectrômetro de absorção atômica (AES). Os valores médios encontrados no tecido de *C. fluminea* foram: 0,60µg/g para Cd, 0,55µg/g para Pb, 3,40µg/g para Cr, 119,82µg/g para Zn e 43,88µg/g para Cu e no tecido de *A. tenebricosus* foram: 0,45µg/g para Cd, 1,29µg/g para Pb, 11,26µg/g para Cr, 90,09µg/g para Zn e 12,59µg/g para Cu. Estes valores quando comparados com valores obtidos em regiões com influência das minas podem indicar a real quantidade de contaminantes que está sendo biodisponibilizada.

Palavras-chave: *Background*, metais tóxicos, bivalves límnicos, rio Ribeira de Iguape

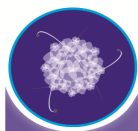
Abstract

The Ribeira Valley region was characterized by intense mining activity, whose main interest was to obtain lead (Pb) and precious metals like gold and silver. The mining conditions were predominantly rudimentary, with no control over the environmental impact generated during the mining and beneficiation of the ore. The aim of this study was to determine the background values of cadmium (Cd), lead (Pb), chromium (Cr), zinc (Zn) and copper (Cu) in two species of limnic bivalve, *Corbicula fluminea* and *Anodontites tenebricosus*, collected at the upstream portion of the Ribeira de Iguape River, above the release of mine waste. For the analysis of tissue, these were first separated from the shell, freeze-dried and analyzed in a mass spectrometer (ICP/MS) and atomic absorption spectrometer (AAS). The average values of metals of *C. fluminea* were: 0.60µg/g for Cd, 0.55µg/g for Pb, 3.40µg/g Cr, 119.82µg/g for Zn and 43.88µg/g for Cu and the average values of metal of *A. tenebricosus* were: 0.45µg/g for Cd, 1.29µg/g for Pb, 11.26µg/g for Cr, 90.09µg/g for Zn e 12.59µg/g for Cu. These values when compared with values obtained in regions with influence of mining activities may indicate the actual amount bioavailability.

Keywords: Background, toxic metals, limnic bivalve, Ribeira de Iguape River

1. Introdução

A região do Vale do Ribeira foi caracterizada por intensa atividade de mineração, onde foram explotadas nove minas, cujo interesse principal era a obtenção de chumbo (Pb) e metais preciosos como prata e ouro, associados a metais contendo cobre (Cu), cádmio (Cd), arsênio (As) e zinco (Zn) além de outros elementos associados (DAITX, 1996).



A empresa responsável pelo beneficiamento e fundição dos minérios nesta região, lançou diretamente na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, por cerca de quatro décadas, resíduos provenientes do tratamento do minério. Este rio recebeu altas concentrações de elementos tóxicos como As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn, contidos nos rejeitos de concentrado e escórias (CASSIANO, 2001). No início da década de 90 essa prática foi proibida, porém esses rejeitos começaram a ser acumulados em formas de pilhas em locais abertos próximos à rede de drenagem, sem estudo ambiental prévio para minimizar os riscos de contaminação.

Diante desse cenário, inúmeros trabalhos foram produzidos com o propósito de avaliar os efeitos e comportamento dos metais potencialmente tóxicos nessa bacia hidrográfica. Entretanto, não foram analisados seus valores naturais (condições geogênicas de acumulação), também denominados de valores de *background*, o que é de extrema importância, para indicar o índice de concentração desses metais a ponto de serem considerados contaminantes, e que venham a ser biodisponibilizados em função dessa ação de descarte de rejeitos.

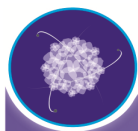
Este estudo teve como objetivo obter valores naturais para Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Cádmio (Cd) em duas espécies de moluscos existentes no Rio Ribeira de Iguape, para que contribuam como valores de *background* (referência nessa bacia).

2. Métodos

Este estudo foi realizado no município de Ribeira, aproximadamente entre as coordenadas UTM: 22J 0686267 e UTM 7270203.

Foram coletadas e analisadas amostras de duas espécies de moluscos bivalves límnicos existentes e coletados no local dessa investigação, *Corbicula flumínea* e *Anodontites tenebricosus*. Estas coletas foram realizadas no dia 28 de agosto de 2009, numa porção do Rio Ribeira de Iguape localizada acima das minas, na confluência do rio das Criminosas com o Ribeira de Iguape, sendo identificadas como CR (Criminosas).

Os espécimes de bivalves foram coletados manualmente, através de exame tátil do sedimento de fundo e em seguida congelados. Para a realização da análise química, separou-se o tecido da concha. Após serem lavados em água destilada, secos em papel filtro e pesados, posteriormente foram liofilizados. Essas amostras de tecidos foram preparadas pelo método de digestão ácida em sistema de micro-ondas e analisadas em Espectrômetro de massa de Dupla Focalização com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (HR-ICP-MS) para a determinação quantitativa dos elementos Cd, Pb, Cr e



Cu e em Espectrômetro de Absorção Atômica para a determinação do Zn, devido à sua elevada concentração nas amostras.

3. Resultados e Discussão

As análises realizadas com os tecidos das duas espécies de bivalves (*Corbicula fluminea* – CF e *Anodontites tenebricosus* - ANO) coletadas detectaram valores que podem ser considerados de referência (origem geogênicas) para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu. Nas tabelas 1 e 2, esses valores foram comparados com os pontos IR estudados por Rodrigues et. al. (2010) com influência das atividades de mineração e do beneficiamento realizados na mina do Rocha, porção a jusante da coleta executada nessa pesquisa. Nota-se que os valores desses elementos tanto para as amostras de *C. fluminea* como para *A. tenebricosus*, estão acima dos valores aqui encontrados (CR), indicando que devido às atividades de mineração, esses metais estão sendo bioacumulados por essas duas espécies de moluscos.

Tabela 1 - Teores de metais tóxicos detectados na base seca dos tecidos de *C. fluminea* (CF). Análise realizada em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES). Unidade de medida: (µg/g).

AMOSTRAS	Cd µg/g	Pb µg/g	Cr µg/g	Zn µg/g	Cu µg/g
CR-CF Valores de Background	0,60 ± 0,16	0,55 ± 0,11	3,40 ± 0,51	119,82 ± 5,84	43,88 ± 0,35
IR-CF	0,92 ± 0,17	0,94 ± 0,15	7,53 ± 1,13	195,42 ± 22,63	103,94 ± 0,62

Tabela 2 - Teores de metais tóxicos detectados na base seca dos tecidos de *A. tenebricosus* (ANO). Análise realizada em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES). Unidade de medida: (µg/g).

AMOSTRAS	Cd µg/g	Pb µg/g	Cr µg/g	Zn µg/g	Cu µg/g
CR-ANO Valores de Background	0,45 ± 0,09	1,29 ± 0,23	11,26 ± 1,10	90,09 ± 4,87	12,59 ± 0,14
IR-ANO	0,71 ± 0,16	3,68 ± 0,60	18,26 ± 3,10	136,20 ± 14,00	12,29 ± 0,31

Para melhor visualizar a diferença entre os teores encontrados na região sem influência das fontes de contaminação por mineração (CR) e com influência das atividades de mineração ocorridas na mina do Rocha (IR), a Figura 1 exhibe graficamente essa distinção.

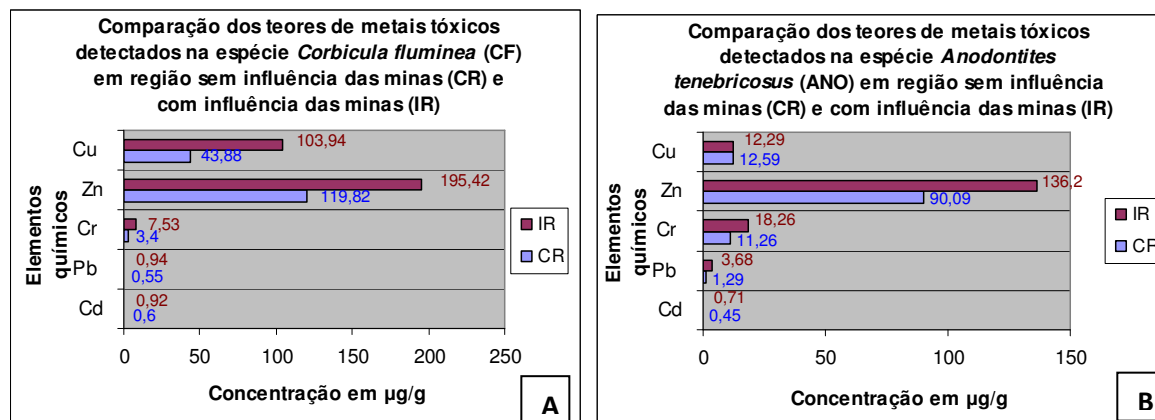
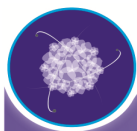


Figura 1 – Comparação dos teores de Cd, Pb, Cr, Zn e Cu encontrados no tecido do molusco *Corbicula fluminea* (A) e *Anodonta tenebricosus* (B) na área sem influência das minas (CR) e na área com influência das minas (IR).

4. Referências Bibliográficas

- CASSIANO, A. M. Estudo da contaminação por metais na bacia do Rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha. 2001. 159p. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- DAITX, E. C. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perai (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perai (Vale do Ribeira, PR). 453p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1996.
- RODRIGUES, V. G. S.; SARKIS, J. E. S.; HORTELLANI, M. A.; SÍGOLO, J. B.; ABESSA, D. M. S.; ZUQUETTE, L. V. Determinação de metais pesados em amostras de bivalves de água doce por ICP/MS. Revista Química Nova. No prelo. 2010.