



DETECÇÃO DE Pb, Cd, Cr E Zn EM BIVALVE LIMNÍCO DE ÁGUA DOCE – RIO RIBEIRA DE IGUAPE - SP

RODRIGUES, V.G.S¹, FUJIKAWA, A², ABESSA, D.M.S², MARTINS, L.M³, SÍGOLO, J.B⁴

1- Departamento de Geotecnia – EESC – USP - valquima@sc.usp.br; 2- Departamento de Gerenciamento Costeiro e Biologia Marinha - CLP – UNESP - alinefujikawa@yahoo.com.br; dmabessa@clp.unesp.br; 3- PROCAM - USP - leticiamanolio@usp.br; 4- Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental – IGc – USP - jbsigolo@usp.br

Resumo

O principal objetivo deste estudo foi investigar a contaminação pelos metais (Pb, Cd, Cr e Zn) no rio Ribeira de Iguape (Estado de São Paulo, Sudeste do Brasil), utilizando o bivalve limníco *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) como monitor biológico. As concentrações de metais foram medidas por HR-ICPMS e AAS nos tecidos secos de bivalves coletados no rio Ribeira. Os valores médios dos metais detectados nos tecidos do monitor biológico (*Anodontites tenebricosus*) foram da ordem de: 1,00 µg/g de Cd; 152,89 µg/g de Zn; 14,79 µg/g de Cr e 4,40 µg/g de Pb. As análises realizadas nos tecidos de *A. tenebricosus* indicaram que o nível de Pb está acima do valor de referência “área controle” (0,45 µg/g) e acima do valor de referência da ANVISA-Brasil (2,00 µg/g). Os resultados exibiram que as concentrações de Pb são elevadas, principalmente no município de Iporanga, mostrando a biodisponibilidade deste elemento não-essencial no rio Ribeira de Iguape.

Palavras-chave: monitor biológico, rio Ribeira de Iguape, metais

Abstract

This study aimed to investigate the contamination of Ribeira de Iguape River (São Paulo State, Southeastern Brazil) for metals (Pb, Cd, Cr and Zn), using the limnic bivalve *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) as a biological monitor. The metals concentrations were measured by HR-ICPMS and AAS in tissue samples. Tissues of this biological monitor exhibited mean levels of 1.00 µg/g Cd; 152.89 µg/g Zn; 14.79 µg/g Cr and 4.40 µg/g Pb. Tissue analysis revealed that the level of Pb for the *Anodontites tenebricosus* exceeds the natural values “control site” (0.45 µg/g) and reference value ANVISA-Brazil (2.00 µg/g). The results showed that the concentrations of Pb was higher, mainly in the Iporanga, showing the bioavailability of this non-essential element in the Ribeira de Iguape River.

Keywords: biological monitor, Ribeira de Iguape river, metals

1. Introdução

A região do Vale do Ribeira, extremo nordeste do Estado do Paraná e sudeste do estado de São Paulo, foi palco de intensa atividade de mineração, tendo sido explotadas nove minas, cujo foco de interesse principal era a obtenção de Pb, e subsidiariamente, Ag e Au. Segundo Cassiano (2001), por aproximadamente 40 anos, elementos tóxicos (As, Cd, Pb, Cu e Zn) foram lançados no rio Ribeira de Iguape como rejeitos do beneficiamento do minério e escória de fundição.

Para verificar, se ainda hoje, os metais que foram lançados no rio Ribeira na forma de resíduos estão biodisponíveis, utilizou-se uma espécie de bivalve de água doce (*Anodontites tenebricosus*) como monitor biológico da contaminação. A incorporação de



metais pela biota a partir dos sedimentos é freqüente, como observado em diversas localidades, como os estuários de Suderben, na Índia, onde camarões foram contaminados por Cd, Zn e Pb presentes nos sedimentos (Guhathakurta e Kaviraj, 2000).

A biota tornou-se uma importante ferramenta em programas de monitoramento ambiental, uma vez que a biodisponibilidade dos contaminantes é medida diretamente. Moluscos bivalves têm sido extensivamente empregados na avaliação da contaminação de ambientes aquáticos (Tomazelli et. al., 2003; Guimarães e Sígolo, 2008) por metais e outros contaminantes, pois fornecem informações robustas e integradas sobre o impacto ambiental e biodisponibilidade de tais elementos.

2. Materiais e Métodos

Para a realização deste estudo foram coletadas e analisadas amostras de *Anodontites tenebricosus*, espécie nativa de bivalve de água doce. Esses exemplares foram coletados em 5 pontos ao longo do rio Ribeira de Iguape, sendo o **CR** localizado a montante da porção contaminada pela atividade de mineração (amostra de referência – área controle); **IR** e **PT** apresentando influência das atividades de mineração realizadas na mina do Rocha e da usina de beneficiamento do Rocha; **IP** e **SI** com influência de todas as atividades de mineração realizadas no Vale do Ribeira e da usina de beneficiamento PLUMBUM.

A determinação quantitativa dos metais (Pb, Cd e Cr) foi realizada em Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS); Element 1 com a geometria reversa marca Finnigan MAT (Bremen – Alemanha). Tal determinação foi realizada no Laboratório de Caracterização Química (LCQ) do Instituto de Pesquisa Energética (IPEN). A detecção de Zn foi realizada no mesmo laboratório, a partir de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), modelo AA220-FS - fabricado pela Varian.

3. Resultados

Com o intuito de verificar se indivíduos da espécie *A. tenebricosus* estavam filtrando os metais presentes nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, analisou-se o tecido seco dessa espécie, onde foram detectados: Cd, Pb, Cr e Zn (Tabela 1). Os valores médios dos metais determinados na *A. tenebricosus* foram da ordem de: 1,00 µg/g de Cd; 4,40 µg/g de Pb; 14,79 µg/g de Cr e 152,89 µg/g de Zn.



Tabela 1 - Concentrações de metais detectados nos tecidos (base seca) de *Anodontites tenebricosus*. Unidade de medida: ($\mu\text{g/g}$).

Amostras	Cd	Pb	Cr	Zn
CR (ÁREA CONTROLE)	0,45	1,29	11,26	90,09
IR	0,71	3,68	18,26	136,20
PT	1,69	2,90	26,59	211,67
IP	1,05	3,80	9,33	163,54
SI	1,09	10,32	8,50	162,96
VMP* ANVISA	1,0	2,0	-	-
VMP* Decreto 55.871/65-GP	-	-	-	50

*VMP: valor máximo permitido

As maiores concentrações de Pb (Tabela 1) foram detectadas nos indivíduos coletados nos pontos de amostragem **IP** ($3,80 \mu\text{g/g}$) e **SI** ($10,32 \mu\text{g/g}$), ambos localizados no município de Iporanga, porção do rio a jusante de todas as atividades de mineração e das usinas de beneficiamento do minério. Para os outros elementos aqui investigados (Cd, Cr e Zn), as concentrações mais elevadas foram detectadas na amostra **PT**, com influência apenas da mina do Rocha e da usina de beneficiamento do Rocha (Tabela 1).

De maneira geral, as concentrações de Pb determinadas para a espécie *A. tenebricosus* ultrapassaram os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em peixes e produtos de pesca estabelecidos pela legislação brasileira (Portaria 658/98 da ANVISA, equivalente a $2,0 \mu\text{g/g}$ para este metal), para todos os pontos de amostragem com exceção do ponto correspondente ao valor de referência “área controle” (**CR-ANO**).

As concentrações de Pb, também foram comparadas com os valores de referência (amostra controle). Os valores de Pb determinados para a espécie *A. tenebricosus* ao longo do rio Ribeira de Iguape estão acima dos valores encontrados para área controle ($1,29 \mu\text{g/g}$), para todos os pontos de amostragem (Tabela 1).

As concentrações mais elevadas de Cd para esta espécie foram encontradas na amostra coletada no ponto **PT** (influência só das atividades de mineração e beneficiamento realizadas na mina do Rocha), correspondente a $1,69 \mu\text{g/g}$, estando acima do valor de referência definido pela Portaria 658/98 da ANVISA ($1,00 \mu\text{g/g}$). Essa concentração quando comparada com o valor de referência natural (área controle), também se encontra acima do mesmo, ultrapassando em 3,75 vezes este valor de referência (área controle).

As concentrações de Zn detectadas nos tecidos de *A. tenebricosus* encontram-se bem acima dos valores determinados na amostra de referência natural “área controle”



(90,09 µg/g), mostrando que ao longo do rio está ocorrendo bioacumulação deste elemento (Tabela 1).

O teor de Cr variou de um ponto de coleta para outro, estando abaixo do valor de referência natural “área controle” nas amostras **IP** e **SI** (Tabela 1). A maior concentração de Cr foi observada na amostra **PT**. Esse elemento está acima dos valores de referência natural (11,26 µg/g) nos pontos de amostragem **IR** (18,26 µg/g) e **PT** (26,59 µg/g).

4. Conclusão

Com os resultados obtidos pôde-se concluir que os metais lançados na forma de resíduos da mineração no rio Ribeira de Iguape continuam biodisponíveis e estão sendo filtrados e incorporados pela espécie de bivalve nativo *Anodontites tenebricosus*. Dos metais investigados o Pb é o que exibiu valores mais preocupantes, estando acima dos valores da ANVISA e da área controle. A porção próxima ao município de Iporanga foi a que exibiu maiores concentrações de Pb nos tecidos de *Anodontites tenebricosus*, necessitando de monitoramento constante.

Para os outros metais analisados, nota-se que as concentrações determinadas nessa espécie de bivalve estão acima dos valores determinado na área controle, indicando que ao longo do rio está ocorrendo enriquecimento destes metais na *A. tenebricosus*.

5. Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo de pós-doutoramento (Processo 08/54607-5) e auxílio individual à pesquisa (Processo 09/52762-6).

6. Referência Bibliográfica

- ANVISA. Portaria nº685/98. Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. Disponível em: HTTP://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm.
- 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. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2001.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J.B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) rio Ribeira de Iguape. Química Nova. V.31. 1696-1698, 2008.
- GUHATHAKURTA, H.; KAVIRAJ, A. Heavy metal concentration in water, sediment, shrimp (*Penaeus monodon*) and mullet (*Liza parsia*) in some brackish water ponds of Sunderban, India. *Marine Pollution Bulletin*, 40 (11): 914-920, 2000.
- TOMAZELLI, A.C.; MARTINELLI, L.A.; AVELAR, W. E.P.; CAMARGO, P.B.; FOSTIER, A.; FERRAZ, E.S.B.; KRUG, F.J.; JÚNIOR, D.S. Biomonitoring of Pb and Cd in two impacted watersheds in southeast Brazil, using the freshwater mussel *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) (Bivalvia: Myctopodidae) as a biological monitor. V46 (4), 673-648p. 2003.