

# Toxicidade de águas e sedimentos em um rio afetado por atividades mineradoras pretéritas

## Water and sediment toxicity in a river affected by former mining residues

Denis Moledo de Souza Abessa\*

Lucas Gonçalves Morais\*\*

Fernando Cesar Perina\*\*\*

Marcela Bergo Davanço\*\*\*\*

Lucas Moreira Buruaem\*\*\*\*\*

Letícia Manólio de Paula Martins\*\*\*\*\*

Joel Barbujani Sígolo\*\*\*\*\*

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues\*\*\*\*\*

610

O Mundo da Saúde, São Paulo - 2012;36(4):610-618  
Artigo Original • Original Paper

### Resumo

A bacia do Rio Ribeira de Iguape foi palco de intensa atividade de mineração de chumbo e, como resultado, estima-se que o rio Ribeira de Iguape tenha recebido a descarga de aproximadamente 5,5 t/mês de materiais ricos em As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn. No presente trabalho, foi analisada a toxicidade de sedimentos e águas coletados ao longo do rio com o intuito de avaliar a qualidade ambiental, tendo sido realizadas 3 campanhas de coleta, entre 2009 e 2010. Os testes de toxicidade aguda foram conduzidos com o cladóceros *Daphnia similis*, utilizando as amostras brutas de água e a exposição aos sedimentos pela interface sedimento-água. Os resultados indicaram, em geral, ausência de toxicidade, tanto para sedimentos quanto para águas, com efeitos tóxicos agudos registrados apenas episodicamente (toxicidade marginal). Tais resultados são coerentes com as baixas concentrações de metais em águas e sedimentos indicadas na literatura, porém diferem do monitoramento feito pela agência ambiental estadual, que tem registrado toxicidade crônica. Essa toxicidade aguda eventual indica, ainda, que embora a qualidade do Rio Ribeira de Iguape esteja sendo recuperada, as condições ainda não estão totalmente controladas.

**Palavras-chave:** Toxicidade. *Daphnia similis*. Sedimentos. Água. Mineração.

### Abstract

The Ribeira de Iguape River basin received intense mining activities for lead exploiting and, as a result, the river received the discharges of estimated amounts of 5.5 tons/month of material rich in As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr and Zn. In this article, the toxicity of waters and sediments collected in Ribeira de Iguape River was assessed aiming to estimate environmental quality. Three sampling campaigns were conducted, from 2009 to 2010. Toxicity tests with the cladoceran *Daphnia similis* were done for water samples and for sediments, in this case using sediment-water interface exposure. Results showed in general absence of toxicity for sediments and waters, and only eventually were acute effects registered (marginal toxicity). Results are consistent with the conditions indicated by the literature, of low concentrations of metals in waters and sediments; however they differ from the monitoring made by the state environmental agency, which registered chronic toxicity. The occurrence of eventual acute toxicity indicates that although Ribeira de Iguape River quality is being restored, conditions still are not totally under control.

**Keywords:** Toxicity. *Daphnia similis*. Sediments. Water. Mining.

\* Biólogo pela USP. Doutor em Oceanografia Biológica pela USP. Professor da UNESP, Campus Experimental do Litoral Paulista, São Vicente-SP, Brasil. E-mail: dmabessa@clp.unesp.br

\*\* Biólogo pela UNESP, Campus Experimental do Litoral Paulista, São Vicente-SP, Brasil. E-mail: lukinhapavoravixii@yahoo.com.br

\*\*\* Biólogo pela UNESP. Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica pela FURG. Doutorando no Instituto Oceanográfico da USP, São Paulo-SP, Brasil. E-mail: perinafc@gmail.com

\*\*\*\* Bióloga pela UNESP. Mestre em Ciências Marinhas Tropicais pela UFC. Analista Ambiental do Ministério do Meio Ambiente. Departamento de Combate a Desertificação e Recuperação de Áreas Degradadas, Brasília-DF, Brasil. E-mail: mdavanço@msn.com

\*\*\*\*\* Biólogo pela UNISANTA. Mestre em Ciências Marinhas Tropicais pela UFC. Doutorando da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil. E-mail: lucasburuaem@uol.com.br

\*\*\*\*\* Bióloga pela Universidade Metodista Mackenzie. Mestre em Ciências Ambientais pela USP, São Paulo-SP, Brasil. E-mail: leticiamanolio@hotmail.com

\*\*\*\*\* Geólogo. Doutor em Geologia Geral e de Aplicação. Professor Titular da USP, Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, São Paulo-SP, Brasil. E-mail: jbsigolo@usp.br

\*\*\*\*\* Geóloga pela USP. Doutora em Geociências (Programa de Geoquímica e Tectônica) pela USP. Professora da USP, Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil. E-mail: valguima@sc.usp.br

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

## INTRODUÇÃO

As atividades de mineração são reconhecidas como altamente impactantes<sup>1,2,3</sup>, com destaque ao potencial poluidor, devido à geração de resíduos tóxicos, drenagens ácidas ou alcalinas provenientes da extração e do beneficiamento dos minérios, e o descarte inadequado desses resíduos no ambiente, provocando contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais<sup>5,6,7</sup>.

Entre 1918 e 1995, a região do vale do Rio Ribeira de Iguape (Vale do Ribeira), situado entre o sudoeste de São Paulo e o nordeste do Paraná, representou uma importante região de produção mineral, abrigando nove minas que atuaram ativamente na extração de chumbo (Pb). Dessas, seis estavam localizadas no Estado do Paraná (Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e três, no Estado de São Paulo (Furnas, Lajeado e Espírito Santo)<sup>8</sup>.

Durante o período em que a atividade mineradora se desenvolveu na região, os rejeitos do concentrado e as escórias do alto forno de fundição originados por essa atividade foram indiscriminadamente lançados no leito do rio Ribeira de Iguape<sup>9</sup>. Nesse período, estima-se que cerca de 5,5 t/mês de resíduos ricos em Arsênio – As, Cádmiio – Cd, Chumbo – Pb, Cobre – Cu, Cromo – Cr e Zinco – Zn tenham sido lançados no rio<sup>10</sup>. No início da década de 1990, o descarte desses resíduos (rejeito do concentrado e escória de alto forno) no rio foi interrompido, devido às exigências dos órgãos ambientais, e o material passou a ser depositado às margens do rio, exposto às intempéries, em especial chuvas e ventos, e às inundações<sup>9</sup>. Em 1995, as minerações foram definitivamente fechadas, porém, de acordo com Franchi<sup>11</sup>, aproximadamente 89.000 m<sup>3</sup> de resíduos ricos em metais permaneceram depositados próximo ao Rio Ribeira de Iguape e seus tributários.

Historicamente, altos níveis de metais foram observados em águas e sedimentos coletados no Rio Ribeira de Iguape<sup>8,12,13,14</sup>, com destaque para o Pb. Nesses estudos, os valores encontrados excediam valores de *background* regional estimados por Morgental, et al<sup>15,16</sup>. Porém, as concentrações de Pb, tanto nas água quanto nos sedimentos, vêm diminuindo ao longo do tempo<sup>17,18</sup>. Mais

recentemente, a agência ambiental estadual – CETESB – considerou que o Rio Ribeira de Iguape passa por um processo de recuperação ambiental natural, induzido pelas ações de controle impostas pelos órgãos ambientais<sup>19</sup>.

Considerando que o processo de recuperação envolve o retorno do ecossistema a um estado similar ao observado antes do impacto<sup>20,21</sup>, no caso do Rio Ribeira de Iguape, tal processo relaciona-se com a remoção natural dos resíduos contaminados e sua diluição, por meio dos fenômenos hidrológicos. Nesse sentido, embora a literatura indique a ocorrência do processo de recuperação ambiental, alguns estudos recentes demonstraram a persistência dos metais na biota e nos compartimentos abióticos<sup>7,9,22,23,24</sup>, indicando que a contaminação ainda não foi totalmente resolvida e sugerindo que problemas ainda podem ocorrer, o que foi corroborado por estudos relacionados com a liberação dos metais pelos solos da região<sup>25,26</sup>. Além disso, como os solos da bacia do Rio Ribeira de Iguape são alcalinos, favorecem a incorporação dos metais ao material particulado<sup>7,8</sup>, e, portanto, durante eventos de tempestades e enchentes, esse material pode ser remobilizado para a coluna d'água e transportado. Portanto, as regiões a jusante das minerações podem ainda ser consideradas vulneráveis à contaminação por metais.

Nesse contexto, análises ecotoxicológicas podem detectar efeitos deletérios sobre os organismos aquáticos, podendo ser utilizadas para determinar possíveis impactos decorrentes da contaminação<sup>27</sup>. Considerando então que os resíduos de mineração ainda continuam representando fonte de metais para o Rio Ribeira de Iguape, o objetivo deste artigo foi realizar uma avaliação temporal da qualidade de águas e sedimentos do Rio Ribeira de Iguape, a partir do uso de testes de toxicidade aguda com invertebrados aquáticos.

## MÉTODO

### Área de estudo

A área onde foi realizado o presente estudo está inserida em uma porção da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, situada entre as latitudes 24°00'S e 24°45'S e longitudes 47°30'W e 49°30'W (Figura 1), englo-

bando principalmente o Alto e o Médio Rio Ribeira. Para monitorar o potencial tóxico das águas e sedimentos e, assim, estimar o grau de comprometimento da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, inicialmente foram estabelecidos 6 pontos de coleta (CR, IR, PT, IP, PIP, SS), porém, nem sempre foi possível amostrar todos os 6 locais. Os pontos de coleta compreendem: CR, situado antes da confluência com o Rio das Criminosas, a montante da área de mineração e da usina de beneficiamento do minério (sítio de Referência); IR, localizado logo após a mina do Rocha; PT, próximo ao centro da cidade de Ribeira; IP, situado após a siderúrgica Plumbum; PIP, após a confluência do rio Pardo; e SS, entre as cidades de Eldorado e Sete Barras, já na região do médio Ribeira.

**Figura 1.** Localização dos pontos de amostragem de água e sedimentos (adaptada de Guimarães<sup>22</sup>)



### Coleta e preservação das amostras

Foram realizadas 3 campanhas de amostragem de águas e sedimentos. A primeira (campanha-piloto) foi realizada em março de 2009, seguida por uma campanha em agosto de 2009 e em outubro de 2010, respectivamente. Os procedimentos de coleta seguiram as recomendações de CETESB<sup>28</sup>. Na campanha-piloto, foram coletadas amostras em apenas 4 pontos (CR, BC, IR e IP) para adequação do método empregado, sendo que BC (confluência entre o Rio Ribeira e o Rio das Criminosas) só foi amostrada nessa oportunidade. A campanha seguinte englobou os 6 pontos definidos anteriormente, enquanto aquela realizada em 2010 consistiu em 5 pontos de coleta (CR, PIP, PT, IR, IP).

A amostragem da água foi feita diretamente nas margens, utilizando garrafas de

coleta. As amostras foram acondicionadas em frascos de 500 ml e armazenadas em caixa de isopor com gelo. Posteriormente, em laboratório, foram armazenadas sob refrigeração a 4 °C. Os sedimentos foram coletados próximos das margens do rio, em área submersa, utilizando-se pás plásticas. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, mantidos em caixas de isopor com gelo. Em laboratório, os sedimentos foram mantidos refrigerados a 4°C até o uso.

### Testes de Toxicidade

Os testes de toxicidade foram realizados no Laboratório do Núcleo de Estudos em Poluição e Ecotoxicologia (NEPEA) do Campus Experimental do Litoral Paulista (CLP) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), utilizando amostras de água e sedimento (interface sedimento-água). Como organismos-teste, foram utilizados cladóceros da espécie *Daphnia similis*, seguindo a norma NBR-12713, da Associação Brasileira de Normas Técnicas<sup>29</sup>.

Antes do início dos testes, foram analisados os valores do potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD), do potencial de oxido-redução (Eh), e de concentrações de cloro livre e nitrogênio amoniacal total das amostras de água e da água de diluição (no caso dos ensaios com sedimento), com ajuda de equipamentos medidores portáteis digitais.

Os testes de toxicidade foram realizados em tubos de ensaio com capacidade para 15 ml. No teste com água, os tubos continham 10 ml de água de cada amostra; já no teste com interface sedimento-água, adaptou-se a metodologia proposta por Cesar, et al<sup>6</sup>, segundo a qual os tubos deveriam ter aproximadamente 2 ml de sedimento integral e 8 ml de água mineral reconstituída, sendo que uma rede de nylon presa por um anel de plástico foi inserida em cada tubo com o objetivo de evitar que os indivíduos entrassem em contato direto com o sedimento. Em cada tubo, alocou-se 5 indivíduos neonatos de *D. similis* (com no máximo 24 h de vida) e todas as amostras foram testadas em quadruplicata. Como referência, foi utilizada amostra coletada na região não contaminada (CR), situada a montante da influência da mineração. Nos testes com amos-

tras de água, foram utilizados controles, preparados com água de diluição (água mineral reconstituída); já nos testes com sedimento, além desses controles, foram montados controles adicionais contendo água de diluição e o aparato formado pelo anel de plástico e a rede (controle-rede). Esses controles também foram analisados em quadruplicata, com 5 indivíduos neonatos em cada réplica.

Os testes foram conduzidos dentro de uma câmara incubadora sob fotoperíodo de 8 h: 16 h (escuro: claro) e sob condições de iluminação constante e temperatura de  $20 \pm 2$  °C. O tempo total dos experimentos foi de 48 h. Durante esse período, os indivíduos não receberam alimentação e, ao final, avaliou-se a mortalidade e/ou imobilidade dos or-

ganismos. Para que se pudesse concluir se as amostras eram tóxicas ou não, os resultados de cada amostra foram comparados com seus respectivos controles por meio do teste t'-student pareado<sup>30</sup>.

## RESULTADOS

### Campanha-Piloto (março de 2009)

Na campanha-piloto, os parâmetros físico-químicos da água não apresentaram grandes variações, com o pH variando entre 7,5 e 7,9; potencial de óxido-redução entre 110 e 178 mV; concentrações de cloro residual entre 0 e 1 ppm; e teores de amônia total entre 0 e 1 ppm (Tabela 1).

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos das águas do Rio Ribeira de Iguape, durante experimento de toxicidade (Março de 2009)

Amostra	pH		Eh (mV)		Cloro (ppm)		Amônia (ppm)	
	inicial	final	Inicial	final	inicial	final	inicial	final
CR	7,6	7,9	143	160	0	0	0,5	0,5
BC	7,6	7,8	152	178	1	1	0,5	1
IP	7,5	7,7	111	124	0	0	0	1
IR	7,5	7,7	138	110	1	1	0,5	1
Controle	7,6	7,6	180	202	0	0	0	1

Nessa campanha, as amostras de água foram classificadas como não tóxicas para todos os pontos (Tabela 2), não tendo sido

constatada a morte de organismos (*Daphnia similis*). Já os sedimentos de BC e IR foram considerados tóxicos.

**Tabela 2.** Resultados dos testes de toxicidade realizados com amostras de água e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, a partir da campanha-piloto (Março de 2009)

Amostra	Organismos Imóveis (nº)					
	Coluna d'água			Interface sedimento-água		
	Média	Desvio	Conclusão	Média	Desvio	Conclusão
CR	0	0	NT	0	0	NT
BC	0	0	NT	1,25	1,3	TOX
IP	0	0	NT	0,25	0,5	NT
IR	0	0	NT	2,25	2,1	TOX
Controles	0	0	-	1	2	-

NT = Amostra Não Tóxica; TOX = Amostra Tóxica.

### Campanha de Agosto de 2009

Durante a execução do teste de toxicidade, os valores de pH variaram de 7,33 a 8,25, sendo que no início do experimento os valores tenderam a ser mais baixos. Os valores de Eh estive-

ram entre de -124 e -39 mV, indicando condições levemente redutoras. As concentrações de cloro livre variaram entre de 0 e 2 ppm e as concentrações de amônia, entre 0 e 1 ppm (Tabela 3), sugerindo a presença de esgoto doméstico.

**Tabela 3.** Parâmetros físico-químicos das águas do Rio Ribeira de Iguape, durante experimento de toxicidade (Agosto de 2009)

Amostra	pH		Eh (mV)		Cloro (ppm)		Amônia (ppm)	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final	inicial	final
CR	7,7	8,15	-76	-80	1	0	0,5	0,5
SS	7,33	8,11	-56	-71	2	1	0,5	0,5
PIP	7,61	8,13	-72	-78	1	0	0	1
PT	7,58	8,25	-70	-78	1	1	0	0,5
IP	7,51	7,84	-124	-59	0	0	0	1
IR	7,55	8,19	-66	-79	1	1	0	1
Controle	7,6	7,36	-39	-43	0	0	0	1

Em relação às amostras coletadas em agosto de 2009, foi possível detectar toxicidade na amostra de água coletada em Iporanga (PIP). As águas dos demais pontos de coleta foram classi-

ficadas como não tóxicas (Tabela 4). Na amostra CR (referência), não foi observada morte de organismos. Já as amostras de sedimento foram classificadas como não tóxicas.

**Tabela 4.** Resultados dos testes de toxicidade realizados com amostras de água e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, a partir da campanha realizada em Agosto de 2009

Amostra	Organismos Imóveis (n°)					
	Coluna d'água			Interface sedimento-água		
	Média	Desvio	Conclusão	Média	Desvio	Conclusão
CR	0,0	0,0	NT	0,0	0,0	NT
SS	0,5	0,6	NT	0,5	1,0	NT
PIP	4,8	0,5	TOX	1,0	1,2	NT
PT	0,5	1,0	NT	0,8	1,0	NT
IP	0,8	1,0	NT	0,3	0,5	NT
IR	0,8	1,0	NT	0,5	1,0	NT
Controles	0,3	0,5	-	0,0	0,0	NT

NT = Amostra Não Tóxica; TOX = Amostra Tóxica.

### Campanha de Outubro de 2010

Na campanha realizada em 2010, os dados físico-químicos da água estão indicados na Tabela 5, enquanto os resultados dos testes de toxicidade estão na Tabela 6. Houve poucas variações nos parâmetros físico-químicos. Os valores de pH foram relativamente alcalinos, variando entre 7,05 e 9,25. Assim como na cam-

panha anterior, observou-se presença de cloro livre residual, o que pode ser um indicativo do lançamento de esgotos no rio. Por outro lado, os níveis de amônia total foram baixos, entre 0 e 0,5 ppm. Nessa oportunidade, os testes de toxicidade indicaram ausência de efeitos tóxicos tanto nas águas como nos sedimentos ( $p > 0,05$ ), conforme indicado na Tabela 6.

**Tabela 5.** Parâmetros físico-químicos das águas do Rio Ribeira de Iguape, durante experimento de toxicidade (Outubro de 2010)

Amostra	pH		Eh (mV)		Cloro (ppm)		Amônia (ppm)	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final	inicial	final
CR	9,25	8,66	-127	-110	0	0	0	0
PIP	7,05	7,51	-113	-120	1	1	0	0
PT	8,43	8,22	-93	-66	1	1	0	0
IP	8,89	8,50	-115	-99	1	0	0	0
IR	8,45	8,56	-90	-115	1	1	0	0,5
Controle	7,5	7,4	-56	-78	0	0	0	0,5

**Tabela 6.** Resultados dos testes de toxicidade realizados com amostras de água e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, a partir da campanha realizada em Outubro de 2010

Amostra	Coluna d'água			interface sedimento-água		
	Média	Desvio	Conclusão	Média	Desvio	Conclusão
CR	0	0	NT	0,25	0,5	NT
PIP	0	0	NT	0,5	0,6	NT
PT	0,5	0,6	NT	0	0	NT
IR	0,5	1	NT	0,25	0,5	NT
IP	0,25	0,5	NT	0	0	NT
Controles	0	0	NT	0,5	0,6	NT

NT = não tóxica.

## DISCUSSÃO

Frequentemente, atividades de mineração produzem contaminação ambiental por metais<sup>5,6</sup>. Especificamente no caso do Rio Ribeira de Iguape, os resíduos continham quantidades muito altas de diversos elementos, destacando-se Pb, Zn, Cu, Ba, e Cr<sup>8,9,22</sup>. De acordo com a literatura, existem muitos trabalhos relatando a toxicidade dos metais<sup>1,2,5,6,31</sup>, portanto, considerando-se o aporte de metais para o Rio Ribeira de Iguape, inclusive na atualidade, seria esperada alteração da sua qualidade ambiental.

Por outro lado, as condições físico-químicas das águas ao longo do rio Ribeira de Iguape são influenciadas pela litologia da região, cuja natureza é carbonática, e pelo hidrodinamismo, que confere ao rio condições oxidantes. Assim, observa-se pH neutro a alcalino, e em geral valores de Eh positivos, que não favorecem a solubilização dos metais<sup>32</sup>.

Desse modo, os metais tendem a precipitar ou associar-se com o material em suspensão<sup>7,8,9</sup>, sendo, nesse último caso, transportados para jusante. Considerando-se a alta energia na região do Alto e Médio Rio Ribeira de Iguape, devido à declividade, espera-se que não ocorra deposição acentuada de material fino contendo metais, de modo que o material contaminado tende a ser levado para as regiões mais baixas do rio, no caso o Complexo Estuarino Lagunar de Cananeia, Iguape e Peruíbe, acumulando-se nessas regiões, conforme demonstrado por diferentes autores<sup>12,13,33</sup>. Ainda assim, existem dados mostrando que as concentrações de metais, em especial o Pb, encontram-se enriquecidos nos sedimentos do Alto Ribeira de Iguape<sup>10,17,22</sup>. Em seu monitoramento, a CETESB analisa também as concentrações de metais no sedimento, comparando-as com os valores de qualidade de sedimentos canadenses, que indicam níveis de efeito tóxico limiar e provável, res-

pectivamente (*Threshold Effects Level* – TEL e *Probable Effects Level* – PEL)<sup>34</sup>. Os resultados mostram violação frequente dos valores canadenses, pois apenas em 2002 e 2009 não foram verificadas amostras de sedimento com concentrações acima desses valores de referência<sup>19,35,36,37,38,39,40,41,42,43</sup>. Ainda de acordo com a CETESB, no caso de Al, Mn, P e Fe, as elevadas concentrações foram associadas às características naturais do rio e sua bacia.

Os ensaios de toxicidade nas amostras de água são outro indicativo que os metais pesados não estão na forma solúvel, pois dos pontos avaliados em 3 campanhas, apenas a amostra de água coletada em Iporanga (PIP) apresentou potencial tóxico à fauna aquática. Conforme Cassiano<sup>10</sup> e Melo, et al<sup>7</sup>, as concentrações de metais potencialmente tóxicos detectados na água do rio Ribeira de Iguape estão abaixo dos limites legais para consumo direto.

Os resultados obtidos para toxicidade em águas no presente estudo corroboram aqueles obtidos pela CETESB em seu monitoramento dos corpos de água interiores<sup>19,35,36,37,38,39,40,41,42,43</sup>. Nos relatórios entre 2000 e 2009, foram monitorados três pontos ao longo do rio Ribeira de Iguape (Alto Ribeira; Registro; e Próximo à foz do rio). Durante esse período, também não foram registrados, em nenhuma ocasião, efeitos agudos durante testes de toxicidade conduzidos com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*. No entanto, em todos os anos verificou-se efeito crônico em pelo menos um dos pontos amostrados.

Segundo CETESB<sup>35</sup>, a toxicidade, variando entre baixa e ausente, encontra explicação nas condições químicas, pois entre 1997 e 2000 não foram encontradas amostras em desconformidade com a resolução CONAMA n. 357/2005<sup>44</sup>. Em 2001, foram encontradas concentrações de metais acima do previsto na legislação, porém, entre 2002 e 2005, as condições retornaram a uma condição de atendimento. Porém, entre 2006 e 2009, dois dos três pontos de amostragem apresentaram valores altos de Pb. Esse período coincide com a detecção de toxicidade na água em PIP, no presente estudo.

Em relação ao sedimento, observou-se toxicidade somente na campanha-piloto, na qual duas amostras foram consideradas tóxicas, sendo que nas duas campanhas seguintes não foi detectada toxicidade aguda. Os resultados guardam semelhança com aqueles obtidos no monitoramento da CETESB, realizado com sedimentos desde 2002, por meio do teste de toxicidade de sedimento integral utilizando o anfípodo *Hyalella azteca*. Nesse monitoramento, apenas um ponto é analisado por ano, e até o momento não se observou toxicidade aguda.

Integrando os dados das três campanhas realizadas neste trabalho, em que houve toxicidade aguda eventual em águas e sedimentos, e sua comparação com a literatura, que aponta para baixas concentrações de metais nas águas e sedimentos, toxicidade crônica eventual e anomalias eventuais, há indícios que corroboram a hipótese de que um processo de remediação natural da zona potencialmente sob influência das minerações está em andamento. Porém, a toxicidade aguda eventualmente observada e os relatos de alta contaminação no material em suspensão indicam que a situação de contaminação ainda não foi resolvida para o Rio Ribeira de Iguape, havendo ainda condições para gerar desequilíbrios ecológicos e transporte para o estuário.

Recomenda-se que sejam estabelecidas ações visando remover os resíduos depositados próximo das margens do rio, a fim de eliminar definitivamente as fontes primárias de metais para o Rio Ribeira de Iguape e permitir que os processos de remediação natural possam ser efetivos. Sugere-se, ainda, cautela no consumo de peixes e invertebrados coletados no rio e também na região do Complexo Estuarino de Cananeia, Iguape e Peruíbe.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro (Processos n. 2008/54607-5 e n. 2009/52762-6) e aos moradores da região de estudo, pelo apoio logístico.

## REFERÊNCIAS

1. Benedicto J, Martínez-Gómez C, Campillo, J. Induction of metallothioneins in *Mullus barbatus* as specific biomarker of metal contamination: a field study in the western Mediterranean. *Cienc Marinas*. 2005;31:264-74.
2. Benedicto J, Martínez-Gómez C, Guerrero J, Jornet A, Rodriguez C. Metal contamination in Portman Bay (Murcia, SE Spain) 15 years after the cessation of mining activities. *Cienc Marinas*. 2008;34(3):389-98.
3. Besser JM, Brumbaugh WG, Allert AL, Poulton BC, Schmitt CJ, Ingersoll CG. Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: toxicity of sediment and pore water. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2009;72:516-26.
4. Salomons W. Environment impact of metal derived mining activities: processes, prediction, preventions. *J Geochem Exploration*. 1994;52:5-23.
5. Riba I, Blasco J, Jimenez-Tenorio N, Delvalls TA. Heavy metal bioavailability and effects: I. Bioaccumulation caused by mining activities in the Gulf of Cadiz (SW, Spain). *Chemosphere*. 2005;58:659-69.
6. Cesar A, Marín A, Marín-Guirao L, Vita A. Amphipod and sea urchin tests to assess of Mediterranean sediments: the case of Pórtman Bay. *Scientia Marina*. 2004;68(11):205-13.
7. Melo VF, Andrade M, Batista AH, Favaretto N, Grassi MT, Campos MS. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Quim Nova*. 2012;35(1):22-9.
8. Corsi AC, Landim, PMB. Chumbo, Zinco e Cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). *Geociências*. 2003;22:49-61.
9. Guimarães V, Sígolo JB. Interação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. *Rev Geologia USP*. 2008;8(2):1-10.
10. Cassiano AM. 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]. São Carlos (SP): USP, Escola de Engenharia de São Carlos; 2001. 159 p.
11. Franchi JGA. Utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do Rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados [tese]. São Paulo: USP, Instituto de Geociências; 2004; 187p.
12. Eysink GGJ, Pádua HB, Piva-Bertoletti SAE, Martins MC, Pereira DN. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. *Ambiente*. 1998;2(1):6-13.
13. Eysink GG, Coimbra-Martins M, Vargas-Boldrini C, Navas-Pereira D. Metais pesados em organismos aquáticos do Rio Ribeira de Iguape e do complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia: avaliação preliminar. *Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira: Estrutura, Função e Manejo, Águas de Lindóia*. 1990;2:417-43.
14. Moraes RP, Figueiredo BR, Lafon J. Pb-Isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. *Terrae*. 2004;1(1):26-33.
15. Morgental A, Batolla Jr F, Pinto GG, Paiva IP, Drumond JBV. Projeto Sudelpa. Relatório Final: Geologia. São Paulo. MME, DNPM/CPRM. 1975;1:707.
16. Morgental A, Borin JRT, Silva AAGP, Alegri V, Oliveira PEP, Machado GJ, et al. Projeto Geoquímica no Vale do Ribeira. Relatório Final: Geoquímica Regional e Texto. São Paulo. MME, DNPM/CPRM. 1978;1:421.
17. Cunha FC, Paoliello MMB, Figueiredo BR, Capitani EM, Sakuma A. Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley southeastern Brazil. *Terrae*. 2005;2:28-36.
18. Lopes Jr I. Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente. São Paulo: CPRM; 2007. 77 p.
19. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2007.
20. Bradshaw A. Restoration of mined land-using natural processes. *Ecol Eng*. 1997;8:255-69.
21. Garten CT, Ashwood TL. Modeling soil quality thresholds to ecosystem recovery at Fort Benning, GA, USA. *Ecol Eng*. 2004;23:351-69.
22. Guimarães V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora rio Ribeira de Iguape-SP [tese]. São Paulo: USP, Instituto de Geociências; 2007. 160 p.
23. Guimarães V, Sígolo JB. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape-SP. *Quim Nova*. 2008;1(31):1696-8.
24. Rodrigues VGS, Fujikawa A, Abessa DMS, Hortellani MA, Sarkis JES, Sígolo JB. Uso do bivalve límnic *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) no biomonitoramento de metais do Rio Ribeira de Iguape. *Quim Nova*. 2012;35:454-9.
25. Buschle BN, Palmeiro JK, Sade YB, Freitas-Melo V, Andrade MG, Batista AH. Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Rev Bras Cienc Solo*. 2010;34(6):1865-74.
26. Kummer L, Melo VF, Barros YJ, Azevedo JCR. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Rev Bras Cien Solo*. 2011;35:2005-18.
27. Abessa DMS, Sousa ECPM, Tommasi LR. Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos. *Rev Geologia UFC*. 2006;19(2):253-61.
28. CETESB (São Paulo); Brandão CJ, Botelho MJC, Sato MIZ, Lamparelli LC, organizadores. Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA; 2011.

29. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma NBR 12713 Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea Cladóceras). Norma Técnica. (NBR 12713). Rio de Janeiro: ABNT; 2009.
30. Zar JH. Biostatistical Analysis. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc; 1984. 718 p.
31. Pawlik-Skowronska B. Correlations between toxic Pb effects and production of Pb-induced thiol peptides in the microalga *Stichococcus bacillaris*. Environ Pollut. 2004;119:119-27.
32. Salomons W, Stigliani W. Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments – risk assessment of delayed and non-linear responses. Berlin: Springer; 1995.
33. Mahiques MM, Burone L, Figueira RCL, Lavenère-Wanderley AA, Capellari B, Rogacheski CE, et al. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape system (SE Brazil). Braz J Oceanogr. 2009;57(4):325-37.
34. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. In: Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment; 1999.
35. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2000.
36. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2001.
37. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2002.
38. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2003.
39. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2004.
40. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2005.
41. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2006.
42. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2008.
43. CETESB (São Paulo). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2009.
44. BRASIL (República Federativa). Resolução CONAMA n. 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 17 de março de 2005, 53:58-63.