

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO**  
**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM SOLOS E NUTRIÇÃO DE**  
**PLANTAS**

**DAVID CORREIA DOS ANJOS**

**DIVERSIDADE MICROBIANA E DE TEORES DE METAIS PESADOS EM**  
**SOLOS E NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS AO LONGO DO RIO CURU**

**FORTALEZA**

**2015**

DAVID CORREIA DOS ANJOS

DIVERSIDADE MICROBIANA E DE TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS  
E NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS AO LONGO DO RIO CURU

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Área de concentração: Química do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez.

FORTALEZA  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A619d Anjos, David Correia dos.

Diversidade microbiana e de teores de metais pesados em solos e nas águas superficiais ao longo do rio curu. / David Correia dos Anjos. – 2015.  
108 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas), Fortaleza, 2015.

Orientação: Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nildo da Silva.

1. Análise de variáveis canônicas. 2. Bacia hidrográfica. 3. Contaminantes. I. Título.

CDD 631.4

---

DAVID CORREIA DOS ANJOS

DIVERSIDADE MICROBIANA E DE TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS  
E NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS AO LONGO DO RIO CURU

Tese apresentada ao Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Área de concentração: Química do Solo.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Francisco Nildo da Silva  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

---

Prof. Dr. Paulo Furtado Mendes Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Claudivan Feitosa de Lacerda  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Raimundo Nonato Távora Costa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus, aos meus pais, Zaqueu e Liana pelos dons da inteligência e da saúde que me deram e ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Felipe pela paciência que teve comigo nos árduos momentos de estudo e pesquisa científica.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela sabedoria e discernimento, os quais são as duas maiores riquezas que o homem possui.

A minha família, pelo apoio e confiança depositado em vários anos de estudo, principalmente à minha mãe que sempre contagiou a mim e aos meus irmãos com sua fé inigualável.

A Universidade Federal do Ceará/UFC, pelo excelente ambiente de estudos e pesquisa que me ofereceu durante meu período de doutorado. E também a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado sanduiche para os Estados Unidos da América.

A California State University em Fresno - USA e ao Laboratório Water Management Research United do States Department of Agriculture Agricultural Research Service pelo aprendizado e fantástico ambiente de pesquisa que me ofereceu durante meu período de doutorado sanduiche na California, USA.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Salinidade (INCTsal) financiado pelo CNPQ pelo apoio e financiamento da pesquisa e do desenvolvimento deste trabalho, em especial aos professores Tarquínio Prisco, Claudivan Feitosa e Enéas Gomes pela excelente coordenação do INCTsal.

Ao meu grande e precioso orientador Professor Fernando Felipe Ferreyra Hernandez pelo conhecimento que passou no tempo em que me orientou, pela maravilhosa oportunidade que me ofertou de me encaminhar ao mundo da pesquisa científica, por sua amizade e confiança depositado dia a dia.

Ao Professor Francisco Nildo por sua amizade, confiança e sua grande colaboração na realização deste trabalho e minha ida para o doutoramento sanduiche.

Ao Professor Paulo Mendes por sua amizade, alegria, confiança e sua grande colaboração na realização deste trabalho.

Ao Professor Raimundo Nonato Távora Costa por sua amizade, confiança e sua grande colaboração na realização deste trabalho.

Aos pesquisadores e professores PhD Makus Donald (*in memoriam*), PhD Rebecca Corbala e especial ao PhD. Gary Bañuelos, PhD. Sadikshya Dangi pelo acompanhamento de minhas atividades na USDA Parlier e na California State University, Fresno, na revisão e sugestões para a melhoria desse trabalho.

Aos meus grandes amigos do laboratório da USDA Parlier, Mayra Orellana, Daniel Arriaga, Stella Zambruski, Irvin Arroyo, Annabel Rodriguez, Teágàn Zoldosowsling, Anna Ballen e Aileen Hendratna por terem auxiliado nas análises realizadas nesse trabalho, pelo comprometimento deles com a pesquisa científica e pelos momentos de união e força tanto nos experimentos como nos momentos que curtimos juntos.

A Fátima Rego por sua amizade e por sua preciosa ajuda na elaboração deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Ciências do Solo e da FUNCEME pela boa convivência durante o curso.

“Se você quer descobrir ou inventar algo não conhecido, nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram.”

(Alexander Graham Bell)

## RESUMO

O trabalho teve como objetivo realizar o diagnóstico nos solos e nas águas ao longo do Rio Curu, da concentração de metais pesados e da comunidade microbiana, e verificar os efeitos dos metais pesados sobre a comunidade microbiana do solo. Foram coletadas amostras de solo nas profundidades 0 - 5 cm e 5 – 30 cm e da água do rio em 22 pontos, próximo a possíveis áreas contaminadas por metais pesados. Após, foi realizada a análise granulométrica, pH, condutividade elétrica (CE), matéria orgânica (M.O.) no solo. Na água foram analisadas a temperatura, condutividade elétrica (CE), salinidade (SAL), sólidos dissolvidos totais (SDT), pH, turbidez e a quantidade de oxigênio dissolvido (LDO). Os metais pesados arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e selênio (Se) foram determinados nas amostras de água e de solo. Para investigação das respostas das estruturas microbianas aos diferentes usos do solo foi utilizada a técnica de PLFA. Foi usada a análise de correlação canônica para verificar as possíveis relações entre conjuntos de variáveis (características físicas e químicas da água, características físicas e químicas do solo, metais pesados e atributos microbiológicos do solo). As características CE, SAL, SDT, turbidez e LDO da água apresentaram em alguns pontos do rio fora dos padrões determinados pela Resolução do CONAMA n.º 357/2005. Diante os metais pesados analisados no trabalho, o Se é o único metal pesado encontrado em concentração superior ao limite determinado pela portaria do Ministério da Saúde n.º 518/2004 para a potabilidade da água. As características físicas e químicas (pH e LDO da água) contribuíram para explicar as concentrações dos metais pesados Co, Cu e Ni na água. As características físicas e químicas do solo (argila, M.O., silte, pH e areia) contribuíram para explicar as concentrações de metais pesados. Entretanto, o comportamento dos atributos microbiológicos não pode ser explicado pelos metais pesados neste solo. A área de estudo próximo a foz do rio apresentou em alguns pontos, solos contaminados pelos metais pesados Ni, Pb e Se, de acordo com padrões nacionais da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

**Palavras-chave:** Análise de variáveis canônicas. Bacia hidrográfica. Contaminantes.

## ABSTRACT

This study aimed to survey the land and the waters surrounding the Curu River with respect to the content of heavy metals and microbial community, besides evaluating the effects of heavy metals on the microbial community of soil. Soil samples were collected from the layers of 0-5 cm and 5-30 cm and river water at 22 sites, close to areas possibly contaminated by heavy metals. The samples were analyzed for granulometry, pH, electrical conductivity (EC), organic matter (OM) on the ground. The water was analyzed temperature, electrical conductivity (EC), saline (SAL), total dissolved solids (TDS), pH, turbidity and the amount of dissolved oxygen (LDO). The heavy metals Arsenic (As), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb) and selenium (Se) were determined in water samples and soil. The responses of microbial structures to the different soil uses were evaluated using the PLFA technique. Canonical correlation was used to verify the possible relations between groups of variables (water physical and chemical characteristics, soil physical and chemical characteristics, heavy metals and soil microbiological attributes). The characteristics EC, SAL, TDS, turbidity and LDO water showed at some sites of the river over the standards by CONAMA resolution n.º 357/2005. Faced with heavy metals analyzed in the study, Se it is the only heavy metal found over concentrations at the limit by the Ministry of Health under administrative rule n.º 518/2004 for the potability of water. The physical and chemical characteristics (pH and LDO water) contributed to explain the concentrations of heavy metals Co, Cu and Ni in the water. The soil physical and chemical characteristics (clay, OM, silt, pH and sand) contributed to explain the contents of heavy metals in this soil. However, the behavior of the microbiological attributes cannot be explained by the heavy metals in this soil. According to the national standards of the Environmental Company of São Paulo State (CETESB), some sites in the studied area are contaminated by heavy metals Ni, Pb and Se.

**Keywords:** Canonical variables analysis. Watershed, Contaminants.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização da Bacia hidrográfica do Rio Curu – Ceará e seus afluentes.....	19
Figura 2 - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Curu: A) do Brasil na América do Sul, B) do Estado do Ceará (CE) e do nordeste (NE) no Brasil e C) da Bacia Hidrográfica do Rio Curu dentro do Estado do Ceará.....	43
Figura 3 - Mapa da Bacia do Rio Curu com a localização dos pontos de amostragem de solo ao longo do Rio Curu – Ceará, Brasil.....	46
Figura 4 - Variação de temperatura da água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	52
Figura 5 - Variação da condutividade elétrica (CE) da água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	53
Figura 6 - Variação da salinidade da água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	54
Figura 7 - Variação dos sólidos dissolvidos totais da água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	55
Figura 8 - Variação do pH da água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	56
Figura 9 - Variação na turbidez da água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	57
Figura 10 - Variação na quantidade de oxigênio dissolvido na água (LDO) dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	59
Figura 11 - Concentração do elemento químico arsênio na água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	60
Figura 12 - Concentração do elemento químico cádmio na água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	62
Figura 13 - Concentração do elemento químico cobalto na água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	63
Figura 14 - Concentração do elemento químico cromo na água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	64
Figura 15 - Concentração do elemento químico cobre na água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	66

Figura 16 - Concentração do elemento químico níquel na água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	67
Figura 17 - Concentração do elemento químico chumbo na água dos pontos de coleta ao longo das margens do rio Curu, Ceará Brasil.....	69
Figura 18 - Concentração do elemento químico selênio na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	70
Figura 19- Teores do elemento químico arsênio (As) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	76
Figura 20 - Teores do elemento químico cádmio (Cd) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	77
Figura 21 - Teores do elemento químico cobalto (Co) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	78
Figura 22 - Teores do elemento químico cromo (Cr) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	79
Figura 23 - Teores do elemento químico cobre (Cu) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	80
Figura 24 - Teores do elemento químico molibdênio (Mo) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	81
Figura 25 - Teores do elemento químico níquel (Ni) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	82
Figura 26 - Teores do elemento químico chumbo (Pb) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	83
Figura 27 - Teores do elemento químico selênio (Se) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Características da economia da Bacia Hidrográfica do Rio Curu.....	20
Tabela 2 -Pontos de amostragem de água e solo em locais considerados fonte de metais pesados para a Bacia do Rio Curu – Ceará.....	45
Tabela 3 -Definição das classificações dos valores orientadores da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), para avaliar o nível da concentração de metais pesados nos solos.....	49
Tabela 4 -Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (CE, Sal, STD, pH, Turbidez e LDO) e II (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se) referentes aos 22 pontos do estudo ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	71
Tabela 5 -Características físicas e químicas: pH, condutividade elétrica (CE), matéria orgânica (M.O., areia, silte argila e classificação textural) do solo nos 22 pontos de coleta ao longo da margem do Rio Curu Ceará, Brasil.....	73
Tabela 6 -Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (pH, CE, M.O., areia, silte e argila) e II (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se) referentes aos 22 pontos do estudo ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	75
Tabela 7 -Concentração PLFA (nmol g <sup>-1</sup> ) dos 22 dos pontos de coleta ao longo da margem do Rio Curu Ceará, Brasil.....	85
Tabela 8 -Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (total micro-organismos no solo, gram <sup>+</sup> , gram <sup>-</sup> , actinobacterias e fungos) e II (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se) referentes aos 22 pontos do estudo ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	88
Tabela 9 -Características físicas e químicas: temperatura (Temp), condutividade elétrica (CE), salinidade, (SAL) sólidos dissolvidos totais (SDT), pH, turbidez, oxigênio dissolvido (LDO) nas amostras de águas coletadas em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil...	105
Tabela 10 - Teores dos elementos químicos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se nas amostras de água coletadas em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil.....	106

Tabela 11 - Teores dos elementos químicos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil..... 107

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 HIPOTESE.....	16
3 OBJETIVOS.....	16
4 REVISÃO DE LITERATURA.....	16
4.1 Bacia hidrográfica.....	16
4.2 Bacia hidrográfica do Rio Curu.....	18
4.3 Degradação das bacias hidrográficas.....	21
4.4 Água.....	22
4.4.1 <i>Características físicas e químicas da água</i> .....	24
4.4.1.1 <i>Temperatura</i> .....	24
4.4.1.2 <i>Condutividade elétrica</i> .....	24
4.4.1.3 <i>Salinidade</i> .....	25
4.4.1.4 <i>Sólidos dissolvidos totais</i> .....	25
4.4.1.5 <i>Potencial Hidrogeniônico da água (pH)</i> .....	25
4.4.1.6 <i>Turbidez</i> .....	26
4.4.1.7 <i>Oxigênio Dissolvido</i> .....	26
4.5 Metais pesados.....	27
4.5.1 <i>Arsênio</i> .....	30
4.5.2 <i>Cádmio</i> .....	31
4.5.3 <i>Cobalto</i> .....	31
4.5.4 <i>Cobre</i> .....	33
4.5.5 <i>Cromo</i> .....	33
4.5.6 <i>Molibdênio</i> .....	34
4.5.7 <i>Níquel</i> .....	35
4.5.8 <i>Chumbo</i> .....	36
4.5.9 <i>Selênio</i> .....	38
4.6 Micro-organismos do solo.....	39
4.7 Perfis de ácidos graxos de fosfolipídios do solo ou PLFA.....	40
4.8 Regulamentação dos limites aceitáveis de metais pesados em solos e água.....	41
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	43
5.1 Área do estudo.....	43
5.2 Características da área.....	44

5.3 Locais de amostragem.....	44
5.4 Amostragem.....	46
5.4.1 Amostragem da água.....	47
5.4.2 Amostragem do solo.....	47
5.5 Características a serem avaliadas.....	47
5.5.1 Características avaliadas in loco.....	47
5.5.2 Características avaliadas no laboratório.....	48
5.5.2.1 Água.....	48
5.5.2.2 Solo.....	48
5.6 Determinação dos metais por espectroscopia óptica.....	49
5.7 Reagentes químicos e padrões.....	50
5.8 Controle da qualidade das análises.....	50
5.9 Análise estatística.....	50
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
6.1 Características físicas e químicas da água.....	51
6.1.1 Temperatura.....	51
6.1.2 Condutividade elétrica da água.....	52
6.1.3 Salinidade.....	53
6.1.4 Sólidos totais dissolvidos .....	54
6.1.5 pH.....	55
6.1.6 Turbidez.....	56
6.1.7 Quantidade de oxigênio dissolvido.....	58
6.2 Concentração de metais pesados nas águas.....	59
6.2.1 Arsênio.....	59
6.2.2 Cádmio.....	60
6.2.3 Cobalto.....	62
6.2.4 Cromo.....	63
6.2.5 Cobre.....	65
6.2.6 Molibdênio.....	66
6.2.7 Níquel.....	66
6.2.8 Chumbo.....	68
6.2.9 Selênio.....	69

6.3 Análise de correlação canônica entre a concentração de metais pesados da água e suas características físicas e químicas.....	71
6.4 Características do solo na área de estudo.....	72
6.5 Análise de correlação canônica entre características físicas químicas e metais pesados dos solos.....	74
6.6 Levantamento da concentração dos metais pesados no solo.....	75
6.6.1 <i>Arsênio</i> .....	76
6.6.2 <i>Cádmio</i> .....	77
6.6.3 <i>Cobalto</i> .....	78
6.6.4 <i>Cromo</i> .....	78
6.6.5 <i>Cobre</i> .....	79
6.6.6 <i>Molibdênio</i> .....	80
6.6.7 <i>Níquel</i> .....	81
6.6.8 <i>Chumbo</i> .....	82
6.6.9 <i>Selênio</i> .....	83
6.7 Levantamento da composição PFLA microbiana.....	84
6.8 Correlação canônica entre metais pesados e micro-organismos do solo.....	87
7 CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS.....	89
ANEXOS.....	104

## 1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Rio Curu possui 198 km de extensão a qual nasce na região montanhosa formada pelas Serras do Céu, da Imburana e do Lucas, localizadas no centro norte do Estado do Ceará. Sua foz corre preferencialmente no sentido sudoeste-nordeste. Possui uma área de 8.605 km<sup>2</sup> com temperatura média anual de 26,3° C (máxima de 35° C e mínima de 18° C), exposta aos efeitos das irregularidades pluviométricas do semiárido e aos baixos índices de balanços hídricos durante todo o ano.

Ao longo do Rio Curu percebem-se unidades ambientais distintas onde são determinadas, de acordo com seu potencial natural, condições próprias de aproveitamento e uso ou exploração. Essas unidades acabam sendo áreas utilizadas por irrigantes privados, os grandes perímetros públicos irrigados, abastecimentos de cidades, os vazanteiros dos diversos açudes que compõem o sistema perenizado. Esses usuários acabam interferindo nos processos e condições ambientais devido ao uso intensivo e, em muitos casos, ao manejo inadequado dessas áreas, resultando em uma situação de múltiplos conflitos ambientais, econômicos e sociais de alcance variado. Dada essa complexidade e ao grande número de usuários que residem na zona rural da bacia, têm se percebido um sério problema da degradação ambiental.

Dentre as fontes antropogênicas de contaminação do solo com metais pesados, a irrigação constitui uma fonte significativa, principalmente quando a água utilizada é proveniente de rios que receberam grande carga poluidora como por exemplo o Rio Curu. Outra fonte de contaminação nos solos de agricultura de alta tecnologia resulta da deposição atmosférica, da aplicação de defensivos agrícolas, de resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos e industriais, de fertilizantes e corretivos e da irrigação com água contaminada. Os valores médios de concentração de metais pesados no mundo são amplos em decorrência da diversidade de solos e dos diferentes métodos de extração e análise utilizados. A população microbiana, que possui um papel de grande importância para as características químicas solo, acaba sendo também afetada pela dispersão de sais e dos metais pesados acumulados em decorrência das atividades e sistemas de exploração exercidos no espaço territorial da Bacia do Curu.

Apesar da importância econômica, social e ambiental da Bacia do Curu, para uma significativa população que reside ao entorno do Rio Curu e como fonte de produtos agrícolas para o abastecimento da área metropolitana de Fortaleza – CE são

poucas as informações referentes às condições atuais da qualidade ambiental do Rio Curu. Diante do exposto, é relevante a necessidade do levantamento, monitoramento de metais pesados, salinidade e atividade microbiana como fatores de análise da qualidade ambiental do Rio Curu.

## **2 HIPÓTESE**

Os sistemas de drenagem da Bacia do Curu perpassa por vários pontos de poluição concentrada e difusa como sedes municipais, áreas de exploração agrícola e áreas industriais. Essas fontes com potencial de poluição podem estar causando prejuízos ao ambiente tais como poluição das águas, contaminação dos solos com metais pesados e redução da diversidade microbiana dos solos.

## **3 OBJETIVOS**

1. Determinar os teores de metais pesados nos diferentes tipos de solos e nas águas superficiais ao longo do Rio Curu.
2. Localizar áreas contaminadas por metais pesados e avaliar o efeito da concentração desses elementos acumulados no solo e na água do rio, sobre a estrutura dos grupos microbianos dos solos nas diferentes formas de exploração das áreas ao longo das margens do Rio Curu.

## **4 REVISÃO DE LITERATURA**

### **4.1 Bacias hidrográficas**

As bacias hidrográficas vêm sendo estudadas a muito tempo. Por volta de 1878 já existiam relatos sobre sua utilidade, como o exemplo do explorador e cientista John Wesley Powell o qual citava que bacia hidrográfica seria uma área de terra a qual é limitada por um sistema hidrológico, dentro do qual todos os seres vivos estão intimamente ligados pelo seu curso de água comum e que, como seres humanos, possuíam a simples lógica que exige que eles fizessem parte de uma comunidade (US EPA, 2013). Muitos cientistas acreditam que se esta definição tivesse sido levada a sério algumas áreas do mundo como o oeste americano hoje poderiam ser um lugar

completamente diferente. Powell acreditava que o arranjo da bacia hidrográfica também tornava as comunidades mais bem preparadas para lidar com as tentativas de usar sua água, o que forçaria os usuários de água a conservar o recurso escasso, pois o uso excessivo ou poluição prejudicaria todos na bacia hidrográfica (BERKES, 2003).

Casilha e Casilha (2009, p.77), comentam que a principal característica de uma bacia hidrográfica é a existência de nascentes e divisores de águas que podem abranger municípios, estados e até mesmo diferentes países. A água de alguns rios serve para a geração de energia como também para o consumo humano. Sendo assim, a qualidade do manancial depende das diversas atividades desenvolvidas ao longo dele. No Brasil a bacia hidrográfica foi instituída por lei como uma unidade de planejamento, sendo uma importante ferramenta de gestão ambiental (CALIL *et al*, 2012).

Segundo a FAO (2005),

A gestão de bacias hidrográficas é um processo de avaliação iterativo, de planejamento, restauração e organização da terra e uso dos recursos dentro de um divisor de águas para fornecer bens e serviços desejados, mantendo e apoiando os meios de vida das populações residentes. Este processo oferece uma oportunidade para as partes interessadas para equilibrar diversos objetivos e usos de recursos, e de considerar como suas ações cumulativas podem afetar a sustentabilidade a longo prazo dos recursos naturais. Embutida no conceito de gestão de bacias hidrográficas é o reconhecimento da relação das diversas atividades, como a pesca, desenvolvimento urbano, agricultura, mineração, silvicultura, recreação, conservação e outras influências humanas, bem como as ligações entre as áreas a montante e a jusante.

Para algumas regiões secas da Índia onde grande parte da população é dependente da agricultura, a água é essencial para melhorar a produtividade agrícola, sendo necessária uma gestão eficaz e eficiente da utilização das águas das chuvas (ROCKSTRÖM *et al*, 2010) e uma gestão integrada da bacia hidrográfica tem sido proposta e adotada para resolver os problemas relacionados à produtividade agrícola sustentável em nível avançado, conservação de solo e água para proporcionar melhores oportunidades para os agricultores (PATHAK *et al*, 2013).

Um aspecto importante da gestão de bacias hidrográficas é a classificação do uso do solo e planejamento do uso da terra. É vital que as áreas frágeis sejam identificadas e

protegidas contra uso inadequado, que com silvicultura, agricultura ou mineração. No entanto, mesmo o melhor plano não terá impacto se a sua aplicação não é facilitada por políticas de apoio, um quadro regulamentar fornecendo orientações e sistemas de incentivos que estimulam o comportamento que beneficia o divisor de águas e sociedade em geral (FAO, 2005).

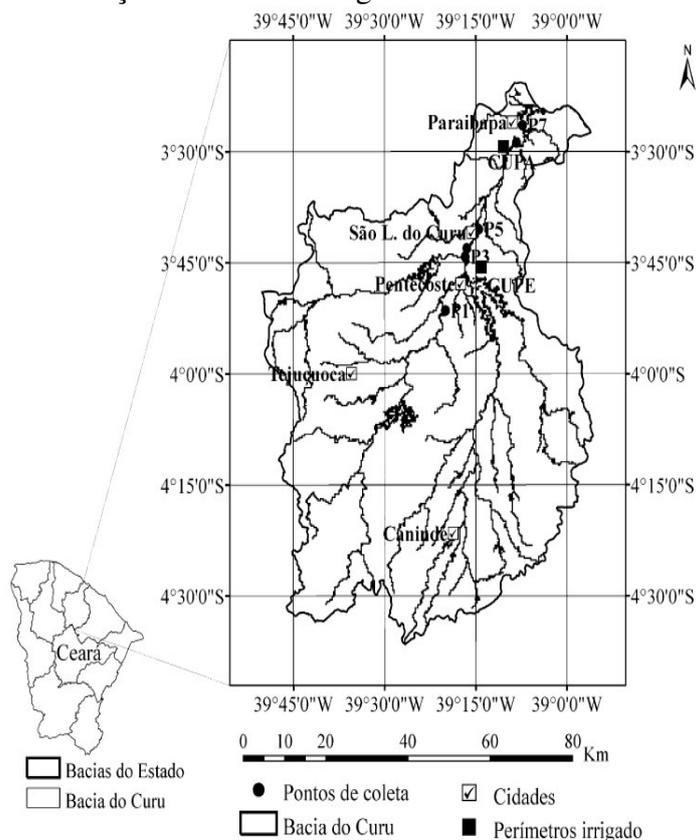
#### **4.2 Bacia hidrográfica do Rio Curu**

No Brasil o Estado do Ceará é considerado o modelo na gestão do uso da água usando bacias hidrográficas. O Ceará possui um total de 12 bacias hidrográficas, sendo a Bacia do Rio Curu a primeira bacia hidrográfica a ser constituída e servir como modelos para a criação de outras bacias no estado. A Bacia do Rio Curu (FIGURA 1), possui uma extensão da sua nascente até a foz de 198 km, correspondendo a uma área de 11.719,392 km<sup>2</sup>, que drena 15 municípios (Itatira, Canindé, Caridade, Paramoti, General Sampaio, Tejuçuoca, Apuiarés, Irauçuba, Itapajé, Pentecoste, Umirim, São Luís do Curu, São Gonçalo do Amarante, Paracuru e Paraipaba), totalizando uma população de 404.445 habitantes, ou seja, aproximadamente 5% da população total cearense (BRASIL, 2010).

A bacia vem sendo assistida por ações governamentais (federal e estadual) desde a década de 1930, destacando por ser um dos primeiros perímetros irrigados do estado (1975) e a organização do Comitê de Bacia Hidrográfica (1996). A bacia hidrográfica do Rio Curu pode ser considerada de pequeno porte quando comparada às outras bacias do estado do Ceará mas possui relevante importância econômica (TABELA 1) devido a sua proximidade à Fortaleza - CE e ao seu potencial para atividades de irrigação.

Mesmo com o grande desenvolvimento dessa região é observado que a infraestrutura de saneamento básico não acompanhou o desenvolvimento econômico e o crescimento demográfico da região, revelando-se como potencial poluidora dos recursos hídricos superficiais, através do lançamento de efluentes provindos das atividades urbanas e rurais. Isso acarreta vários prejuízos ambientais, como a alteração da qualidade das águas e o aumento da incidência de doenças de veiculação hídrica na região (GORAYEB *et al*, 2006).

**Figura 1** - Localização da Bacia hidrográfica do Rio Curu – Ceará e seus afluentes.



Fonte: PALÁCIO *et al*, 2009.

Os sistemas de drenagem da bacia do Rio Curu estão interligados e perpassam vários pontos de poluição concentrada e difusa, localizados principalmente nas sedes municipais. Estas sedes mostram-se como fatores potenciais de poluição dos recursos hídricos em nível local e regional. Das regiões do alto ao baixo curso do Rio Curu, a poluição segue caminho no leito, transportando efluentes e prejudicando todos os usuários de água da bacia. Os principais prejuízos causados ao ambiente são a poluição das águas subterrâneas e superficiais, por meio da produção e drenagem de chorume e da acumulação dos resíduos, a contaminação dos solos com metais pesados e micro-organismos patogênicos e até mesmo a degradação visual das paisagens (GORAYEB *et al*, 2006).

**Tabela 1** - Características da economia da Bacia Hidrográfica do Rio Curu.

<b>Características</b>	<b>Alto Curu</b>	<b>Médio Curu</b>	<b>Baixo Curu</b>
<b>Condições de uso e ocupação do solo na bacia</b>	Extrativismo vegetal, agricultura de subsistência e pesca continental.	Extrativismo vegetal, agricultura de subsistência e irrigada, pesca continental, piscicultura, carcinicultura e indústrias.	Agricultura irrigada, piscicultura, carcinicultura indústrias, turismo e pesca marítima.
<b>Tipos de Serviços</b>	Fabricação de autopeças e beneficiamento de fibras de coco, em Umirim. Fabricação de vassouras de palha de carnaúba e beneficiamento de couro em Caridade. Extração de areia no leito dos rios em Canindé.	Fábrica de papel, em São Luís do Curu. Itapajé possui atividade comercial favorecida por ser centro religioso e concentra 36% das indústrias da região nos setores alimentício, de vestuário, de calçados, serrarias e de artesanato.	Agroindústria em Paraipaba, Turismo nas praias.

**Fonte:** GORAYEB *et al* (2006).

O processo de urbanização na bacia do Curu é resultado do aumento da concentração populacional, que demanda uma maior infraestrutura urbana de serviços e um maior uso dos recursos naturais, originando vários impactos ambientais. No estudo realizado por GORAYEB *et al* (2006), constataram-se os seguintes problemas nos municípios localizados na bacia:

Utilizam lixões a céu aberto onde os resíduos sólidos são queimados ao ar livre e em alguns casos o lixo hospitalar contaminado tem o mesmo destino do lixo domiciliar. Alguns lixões estão localizados dentro do distrito sede e possuem distância mínima dos corpos hídricos mínima inadequadas e em alguns casos estão localizados sobre ressurgências hídricas, aterrando-as e/ou contaminando suas águas, ou em trechos de riachos, afluentes dos tributários do Rio Curu. O sistema de esgotamento sanitário é inexistentes ou é deficitário que atende, em geral, pequena parcela da população, seus sistemas não funcionam adequadamente, sendo os efluentes tratados lançados nos corpos hídricos em condições aquém do ideal exigido pela legislação brasileira. A maior parte dos matadouros não possui sequer encanamento para escoar os efluentes, em alguns matadouros inclusive os efluentes são despejados a céu aberto, formando valas que escoam em direção ao corpo hídrico mais próximo, o próprio Rio Curu ou um de seus tributários.

### 4.3 Degradação das bacias hidrográficas

O comprometimento da qualidade e a baixa disponibilidade das águas nas bacias hidrográficas para fins de abastecimento doméstico é decorrente da poluição causada por diferentes ações antrópicas. Tais como lançamento de efluentes domésticos, efluentes industriais, deflúvio superficial urbano ou agrícola em rios, a mineração e infraestrutura física como estradas por exemplo, podem afetar a hidrologia local muito mais do que as práticas agrícolas, e pode levar a enxurrada descontrolada e sedimentação dos rios (LUCAS, FOLEGATTI e DUARTE, 2010; MERTEN e MINELLA, 2002; FAO, 2005).

Efluente de esgoto contém resíduos industriais, resíduos urbanos, restos de animais e resíduos de matadouros, água e resíduos domésticos de banhos, de utensílios e de máquinas de lavar, resíduos de cozinha, matérias fecais e muitos outros. Cargas enormes de tais resíduos são geradas diariamente das cidades altamente povoadas e são finalmente lavadas pelos sistemas de drenagem que abrem geralmente em rios próximos ou sistemas aquáticos (ISLAM e TANAKA, 2004). Os efluentes domésticos podem conter sais inorgânicos, azoto, fósforo, surfactantes detergentes derivados, bactérias infecciosas e vírus (MACQUARRIE e SUDICKY, 2001). O esgoto é principalmente de natureza orgânica e, por conseguinte, sujeito a deterioração bacteriana. Como resultado desta atividade bacteriana, a concentração de oxigênio na água é reduzida, assim, o esgoto é dito ter uma DBO elevada. Isso reduzir a vida aquática que precisa do oxigênio e também leva à degradação de proteínas e outros compostos nitrogenados, liberando hidrogênio (ISLAM e TANAKA, 2004).

As zonas industriais são geralmente muito povoadas ou as indústrias são normalmente estabelecidas perto de áreas altamente povoadas. Portanto, a maior carga de poluição de fontes industriais é geralmente acompanhada por um maior risco de poluição doméstica e esgoto (ISLAM e TANAKA, 2004). A contaminação por efluentes industriais é decorrente das matérias-primas e dos processos industriais utilizados, podendo ser complexa, devido à natureza, concentração e volume dos resíduos produzidos (MERTEN e MINELLA, 2002).

A ocupação e uso do solo pelas atividades agropecuárias alteram sensivelmente os processos biológicos, físicas e químicos dos sistemas naturais. Por meio do ciclo hidrológico, as chuvas precipitadas sobre as vertentes com topografia acentuada,

exploradas por agricultura intensiva, apresentam grande energia para desagregar o solo exposto e transportar sedimentos para a rede de drenagem. Estes sedimentos são capazes de carregar adsorvidos na sua superfície nutrientes como o fósforo e compostos tóxicos como agroquímicos, causando a degradação dos mananciais. Estes favorecem o aumento da atividade primária das plantas e algas em decorrência do aporte de nitrogênio e fósforo proveniente das lavouras e do produto animal em regime confinado. O aumento dos níveis de nutrientes na água pode comprometer sua utilização para abastecimento domiciliar devido a alteração no sabor e odor da água ou à presença de toxinas liberadas pelo desenvolvimento de alguns tipos de algas. Desta forma, o rio é um integralizador dos fenômenos ocorrentes nas vertentes da bacia hidrográfica, que pode ser avaliado através do monitoramento da qualidade da água (MERTEN e MINELLA, 2002).

#### 4.4 Água

A água é uma das moléculas mais abundante da superfície da terra e do corpo humano, podendo ser encontrada nos estados líquido, sólido e vapor. Está presente em diferentes processos químicos terrestre, que variam entre reações convencionais de soluções, reações atmosféricas críticas e transformações bioquímicas (BRYANT *et al*, 2012). Conseqüentemente a água pode ser utilizada em diferentes finalidades: consumo humano, na agricultura, nas indústrias, criação de peixe, na produção de energia e como solvente universal.

A água é considerada o solvente universal, mas essa propriedade depende de sua qualidade que é responsável por sua complexidade relativamente forte nas interações intermoleculares. A molécula de água possui uma ligação covalente altamente polar, envolvendo um átomo de hidrogênio e um átomo relativamente eletronegativo de oxigênio. Assim, ele interage por um mecanismo eletrostático envolvendo o doador de prótons com os centros eletronegativos de outras moléculas. No entanto, a água e os seus vários importantes papéis na química caminham em novas áreas para investigação, um tributo tanto para a importância da água para a nossa vida e à dificuldade de dominar o seu comportamento químico (BRYANT *et al*, 2012).

Ao longo dos últimos 50 anos, o impacto do consumo humano de água mais do que duplicou e afetou várias regiões do mundo. No entanto, ainda não está claro que

consumo humano pode intensificar as secas hidrológicas (WADA *et al*, 2013). A seca é um fenômeno natural causado por precipitação abaixo do normal durante um período prolongado (MISHRA e SINGH, 2010). A disponibilidade da água abaixo do normal em rios, lagos e reservatórios podem causar escassez em combinação com a demanda de água, ameaçando o fornecimento de água de qualidade para a população e na produção de alimentos (WISSER *et al*, 2010). Em várias partes do mundo é comum encontrar-se grandes áreas com água subterrânea que podem ocorrer com quantidades elevadas de elementos químicos nocivos, as quais são geralmente explorados para satisfazer as necessidades de consumo humano e representam um risco para a saúde e quando ingerida durante longos períodos, são tóxicos (VALENZUELA *et al*, 2010).

O recurso água é considerado finito e a sua gestão e uso criterioso está surgindo como um grande desafio no século 21 devido às altas taxas de crescimento da população e a segurança alimentar associada (BOS, BURTON E MOLDEN, 2005 p. 4). O uso da água na irrigação das culturas é responsável pela intensificação das secas hidrológicas sobre várias regiões do mundo (WADA *et al*, 2013). É um desafio para as futuras gerações aumentar a disponibilidade do recurso água para maximizar a produção agrícola, principalmente em regiões áridas e semiáridas onde o uso operacional dos recursos hídricos está perto de seu limite (GOWDA *et al.*, 2008). Existem várias maneiras de melhorar o consumo de água e entre elas, existem métodos de irrigação com uso reduzido de água onde é possível medir o consumo de água espacial e temporal. (SARI *et al.*, 2013; USMAN, LIEDL E AWAN, 2015). Portanto, a quantificação do consumo de água em grandes áreas irrigadas é importante para o planejamento de recursos hídricos, gestão e a regulação do sistema de irrigação, permitindo a mitigação dos impactos da utilização de água (ALLEN *et al.*, 2011).

A água pode ser usada como ambiente para criação de peixes, crustáceos e anfíbios os quais servem como fonte de alimentos para humanos e para a comercialização. Sendo um dos grandes problemas na piscicultura, a qualidade da água utilizada na criação como também o seu efluente resultante pode ser rico em alguns elementos químicos que podem causar a contaminação das águas. Os peixes podem ser bioacumuladores de contaminantes ambientais, especialmente aqueles que são criados perto de áreas industriais, pois são propensos a níveis elevados de poluição que, por sua vez, leva à contaminação dos peixes e como consequências prejudicar a saúde do homem (ROSE *et al*, 2015).

Na produção de energia com o uso da água, a estratégia mais comum é a construção de grandes represas que impedem o fluxo de água, muitas vezes em áreas marinhas sensíveis. Atualmente, umas das formas previsíveis na produção de energia utilizando a água no planeta Terra é o uso das correntes de maré (SOFGE, 2013). Isso não causa prejuízos ao ambiente pois aproveita o movimento das ondas das águas, sendo desnecessária a construção de grandes estruturas que podem levar à redução da quantidade e da qualidade da água nas zonas que são alagadas.

#### ***4.4.1 Características físicas e químicas da água***

##### *4.4.1.1 Temperatura*

A temperatura determina o grau de agitação das moléculas de uma substância. Essa movimentação das moléculas da água pode influenciar na vida aquática como também nas características físicas e químicas da água (viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização, calor latente de vaporização, a condutividade térmica e a pressão de vapor) (CETESB, 2009; IPCC, 2007). Medida com auxílio do termômetro, a temperatura da água pode variar com os fatores vento, umidade do ar, localização no globo terrestre e incidência dos raios solares. O aumento da temperatura da água também pode aumentar pela ação antrópica devido ao despejo de efluentes industriais e de usinas termoeletricas (CETESB, 2009).

##### *4.4.1.2 Condutividade elétrica*

A condutividade é a capacidade que as substâncias possuem em conduzir a corrente elétrica. Na água, a condutividade vai depender da concentração dos íons e da temperatura e representa uma medida indireta da concentração de poluentes. A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Altos valores podem indicar características corrosivas da água. Em geral, níveis superiores a 10 dS m<sup>-1</sup> indicam ambientes impactados (CETESB, 2009).

#### 4.4.1.3 Salinidade

A salinidade está relacionada à concentração de sódio na água e cuja a concentração pode variar dependendo das condições geológicas do local e do manejo dado as áreas ao entorno da fonte de água. O sódio é considerado um elemento acessório para as plantas, mas o uso de águas com altas concentrações de sódio reduz tanto o desenvolvimento das culturas como também prejudica algumas características do solo. As concentrações podem estender-se de 1 mg L<sup>-1</sup> a menos de 10 mg L<sup>-1</sup>. Em águas superficiais, mesmo que poluídas, seus níveis estão abaixo de 50 mg L<sup>-1</sup>. Já nas águas subterrâneas excedem 50 mg L<sup>-1</sup> e concentrações acima de 200 mg L<sup>-1</sup> podem dar à água um gosto desagradável para o consumo. O aumento das concentrações de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos e efluentes industriais (CETESB, 2009).

#### 4.4.1.4 Sólidos dissolvidos totais

Todos os resíduos sólidos encontrados na água são quantificados como total de sólidos dissolvidos em água. Esses resíduos são quantificados com o uso de balança analítica ou de precisão após o processo de filtração, evaporação ou secagem da amostra de água a uma determinada temperatura durante um tempo. Em avaliações do controle da poluição das águas, a determinação da concentração das frações de sólidos resulta na distribuição das partículas em relação ao tamanho e à origem. Os sólidos presentes na água estão normalmente relacionados à presença de compostos orgânicos que causam problemas de entupimento nas tubulações de irrigação e, nos rios, em altas concentrações causam prejuízos à vida aquática devido sedimentarem-se em seus leitos retendo bactérias que destroem fontes de alimentos e também a desova de peixes. Os sólidos no fundo dos rios favorecem a decomposição anaeróbia, que confere sabor às águas (CETESB, 2009).

#### 4.4.1.5 Potencial Hidrogeniônico da água (pH)

O pH é um importante parâmetro que influi de maneira direta e indireta em várias reações químicas. Diretamente sobre os ecossistemas aquáticos naturais, devido

aos seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies e indiretamente causando a solubilidade de nutrientes, precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados e no processo de tratamento das águas (CETESB, 2009; HE, YANG e STOFFELLA, 2005).

O controle do pH também é fundamental nos processos de coagulação, floculação e desinfecção durante o tratamento da água. Outro papel fundamental do pH é na distribuição da água final, pois é essencial que os carbonatos presentes sejam equilibrados para que não ocorra a formação de águas ácidas, que são corrosivas ou alcalinas além de incrustantes. Existem várias normativas e portarias que determinam qual o valor do pH padrão (6,0 a 9,5) para a potabilidade das águas (CETESB, 2009).

#### *4.4.1.6 Turbidez*

A resistência que a água possui em propagar os feixes de luz é conhecida como turbidez. Essa redução é relacionada à presença de materiais sólidos que se encontram em suspensão na água, como partículas inorgânicas (areia, silte e argila liberadas no assoreamento e na erosão das margens dos rios) e de detritos orgânicos (algas, bactérias e plânctons que se desenvolvem devido ao excesso de material orgânico liberados pela poluição de áreas vizinhas) Outras atividades também causam o aumento da turbidez da água, como o lançamento de seus efluentes a mineração, indústrias de residências domésticas. O aumento da turbidez favorece a redução da fotossíntese das algas e da vegetação submersa nos rios. Essa redução no desenvolvimento das plantas devido à redução dos feixes solares pode reduzir a produtividade de peixes afetando a vida aquática. Além disso, afeta negativamente o uso da água para fins domésticos, industrial e recreacional (CETESB, 2009).

#### *4.4.1.7 Oxigênio Dissolvido*

O oxigênio é um gás de grande importância para os seres vivos. Pode também ser encontrado dissolvido na água em função da temperatura, da pressão e da salinidade. A concentração de oxigênio dissolvido pode ser considerada como um parâmetro para avaliar a poluição dos corpos de água, já que as águas limpas apresentam altas concentrações de oxigênio dissolvido e águas poluídas apresentam baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Os valores de oxigênio nos corpos de água

também podem ser disfarçados por fatores que causam o aumento da concentração de oxigênio, como por exemplo o oxigênio liberado na fotossíntese de algas. Entretanto, alguns fatores como a atividade de decomposição da matéria orgânica realizada por protozoários e pelas bactérias também reduzem a concentração de oxigênio na água. A quantidade de vida aquática que pode ser mantida nos rios também é indicada pela concentração de oxigênio dissolvido (CETESB, 2009).

#### **4.5 Metais pesados**

Os metais pesados são definidos como o grupo de elementos da tabela periódica que possuem massa específica superior a  $5 \text{ g cm}^{-3}$  (HOLLEMAN e WIBERG, 1985). Não são biodegradáveis, podendo ser acumulados nos solos e nos tecidos vivos, causando diversas doenças e desordens (WAN e HANAFIAH, 2008). A duração da contaminação por metais pesados pode ser de centenas ou milhares de anos, mesmo depois que sua aplicação no solo tenha sido parada (MAPANDA *et al*, 2005). Estes elementos são localizados principalmente dispersos em formações rochosas (ZENK, 1996). Com o uso indiscriminado desses metais em diversos produtos e atividades do homem, esses elementos tóxicos vêm sendo descarregados para o ambiente, causando grave poluição do solo e da água (ERDEM, KARAPINAR e DONAT, 2004).

A bioconcentração, a bioacumulação e a biomagnificação são três fatores de grande importância quando se discute sobre a acumulação de metais tóxicos no ambiente. O fator de bioconcentração é a relação entre a concentração de uma determinada substância dentro de um organismo em relação a concentração da mesma substância no ambiente o qual se encontra exposto. A bioacumulação é considerada a razão entre as concentrações internas de uma substância em um organismo expostas a longo prazo com a quantidade de uma substância absorvida por um organismo a partir do meio através da ingestão de dieta e ou inalação (USEPA, 2015). Já a biomagnificação é o processo pelo qual a concentração de uma substância bioacumulada aumenta em um tecido à medida que ele passa na cadeia alimentar por pelo menos dois níveis tróficos. A bioacumulação de metais em substâncias orgânicas ocorre por mecanismos diferentes. No caso das substâncias orgânicas ocorre principalmente em função da hidrofobicidade da substância e da presença de sítios de adsorção. No caso dos metais, a bioacumulação depende da forma química do metal,

das características do meio e envolve mecanismos de absorção fisiológica (CAMPBELL, 1995; MASON e JENKINS, 1995; ALLEN *et al.*, 1980).

Os metais no ambiente aquático são bioacumulados passivamente nos organismos a partir da água para os tecidos ou através dos mecanismos de absorção facilitada e bombas de íons que também transportam íons importantes tais como o cálcio para dentro ou para fora dos organismos (SIMKISS E TAYLOR, 1989).

Muitos organismos regulam as concentrações internas dos metais através da regulação ativa, de armazenamento, ou a combinação de regulação ativa com o armazenamento sobre a variação das condições expostas. No entanto, esta capacidade reguladora pode ser reduzida na presença de altas concentrações. Caso um organismo seja exposto a um ambiente contendo quantidades excessivas de metais, três estratégias principais podem ser usadas para combater a toxicidade potencial: a ingestão reduzida, excreção aumentada, ou sequestro de metais dentro dos tecidos para os tornar não tóxico (BAKER, 1981).

A consciência do índice dos metais nos solos é importante para compreender a evolução e a predição de processos possíveis de contaminação do solo e da água. (HEREDIA e CIRELLI, 2009). Os metais pesados tóxicos podem ser liberados para o ambiente por diversas fontes, porém são excessivamente liberados ao ambiente devido à rápida industrialização (WAN e HANAFIAH, 2008). Pela agricultura, com o uso de pesticidas, fertilizantes, adubos e uso de lodo de esgoto na adubação (ALLOWAY e AYRES, 1993). Pelo uso de águas residuais urbanas contaminadas com metais pesados utilizadas na irrigação da horticultura (KIMBERLY e WILLIAM, 1999) e pelas emissões do tráfego de veículos em antigas zonas comerciais urbanas e áreas industriais (LI, POON e LIU, 2001).

Os fatores ambientais e microbianos podem influenciar a toxicidade de metais pesados (MAPANDA *et al.*, 2005). A mobilidade e disponibilidade de elementos traço são controlados por vários processos químicos e bioquímicos, tais como precipitação, dissolução adsorção-dessorção, complexação-dissociação e oxidação-redução. Nem todos os processos são igualmente importantes para cada elemento, mas todos estes processos são afetados pelo pH do solo e processos biológicos (HE, YANG e STOFFELLA, 2005). No solo, os metais podem ser ligados fortemente com materiais orgânicos, tais como ácidos húmicos e proteínas e ácidos fúlvicos (GADD e GRIFFITHS, 1978).

Nas fontes de água tratada os metais pesados estão entre os poluentes mais

importantes e estão se tornando um grave problema de saúde pública (DEMIRBAS, 2008). Águas residuais industriais e municipais frequentemente contêm íons metálicos, sendo relatados como poluentes prioritários, devido à sua mobilidade em ecossistemas aquáticos naturais e devido à sua toxicidade (QAISER e SALEEMI, 2007).

Na atmosfera, as emissões de metais podem estar na forma de pó, partículas e vapores como estudado por Banerjee (2002), na Índia que, analisando a poeira de áreas industriais de intenso tráfego e áreas rurais, verificou níveis elevados de Cr, Ni e Cu, sendo que para Pb e Cd não apresentaram variações perceptíveis entre as três localidades.

Espécies vegetais podem acumular metais nos seus tecidos e a eficiência de absorção de metais é diferente entre as culturas. Como todos os organismos, as plantas apresentam um dilema, já que íons metálicos tais como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são micronutrientes essenciais, pois participam de reações redox, transferências de elétron, uma infinidade de reações catalisadas por enzimas, e funções estruturais no metabolismo de ácido nucleico, enquanto estes mesmos metais pesados e os seus íons ainda mais potentes como Cd, Hg, Ag etc, são altamente tóxicos para enzimas sensíveis a esses metais, resultando na inibição do crescimento e morte do organismo (ZENK, 1996).

Em uma revisão bibliográfica sobre resíduos de plantas a serem utilizados para remoção de metais pesados em água residuais, WAN e HANAFIAH (2008) comentam que as principais ameaças para a saúde humana pelos metais pesados estão associadas com exposição:

Ao chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio. Os compostos de cádmio são usados principalmente em baterias de níquel-cádmio recarregáveis. Emissões de cádmio têm aumentado dramaticamente durante o século 20. O tabagismo é a principal fonte de exposição ao cádmio. Em não-fumantes, alimento é a fonte mais importante de exposição ao cádmio. Os efeitos adversos à saúde devido à exposição ao cádmio pode ocorrer principalmente sob a forma de danos nos rins e, possivelmente, também fraturas ósseas. O mercúrio pode ser encontrado em alimentos, sendo o peixe uma grande fonte quando exposto ao metil mercúrio e amálgama dental. Durante o último século, as emissões no ar do ambiente tem considerável poluição causada, principalmente devido as emissões de gasolina. Crianças são particularmente sensíveis à exposição ao chumbo, devido à alta absorção gastrointestinal e a barreira hematoencefálica permeável. O uso de tintas à base de chumbo deve ser abandonado. A exposição é principalmente através da ingestão de alimentos e água potável, comida é o mais importante fonte na maioria das populações. A exposição a longo prazo na água potável é principalmente relacionado a um aumento dos riscos de câncer de pele, mas também a outros tipos de câncer, bem como outras lesões da pele, tais como hiperqueratose e alterações da pigmentação. A exposição ao arsênio, principalmente por inalação, é causalmente associado ao câncer de pulmão.

Há milhares de anos os metais pesados vêm sendo utilizados pelos seres humanos em diversos usos. Apesar de serem conhecidos os vários efeitos adversos à saúde, devido a exposição a metais pesados de forma contínua, houve um aumento em algumas partes do mundo, em particular em países menos desenvolvidos, embora as emissões tenham caído na maioria dos países desenvolvidos ao longo dos últimos 100 anos (JÄRUP, 2003).

#### **4.5.1 Arsênio**

O arsênio é encontrado em baixas concentrações na terra (1,5 - 2 ppm), entretanto pode estar presente em alguns ambientes em concentrações significativas devido à ocorrência naturais ou atividade antropogênica (SEMEDLEY e KINNBURG, 2002).

Na natureza, o arsênio é raramente encontrado como elemento livre. Comumente ele é encontrado na forma insolúvel, ligado a outros minerais como o níquel, cobre, sulfetos e óxidos de ferro. Alguns processos tais como a oxidação de sulfetos, redução dos óxidos de ferro, decomposição da matéria orgânica ou fontes geotérmicas podem elevar o nível de arsênio na água; assim o arsênio solúvel permanece nos sistemas de água em diferentes formas e pode entrar na cadeia alimentar (BASU, 2009).

Em uma pesquisa realizada por Chakraborti *et al* (2009), eles analisaram durante vinte anos cerca de 140.000 poços tubulares localizados em diferentes áreas e observou que a concentração de arsênio reduzia com o aumento da profundidade da fonte de água e que mais da metade dos poços apresentavam concentrações de arsênio maior do que a recomendada pelo Organização Mundial da Saúde. Entretanto, ressaltam em seu estudo a importância do acompanhamento a longo prazo da qualidade da água em suas diferentes fontes. Na água, doses de 150 mg das formas solúveis de arsênio inorgânico pode ser letal (BASU, 2009).

O arsênio também pode ser encontrado em alimentos e bebidas além de grãos, legumes, frutas e frutos do mar que foram expostos ao arsênio e esse metal (CARBONELL-BARRACHINA *et al*, 2009, GEORGE *et al*, 2009). Baeyens *et al*, (2009) em seu estudo comparando a concentração de arsênio encontrada em algumas espécies de peixe do Mar do Norte, crustáceos, frutas e bebidas observou que a maior fonte de arsênio na ingestão de consumidores são os peixes e os crustáceos Eles também concluíram que a maioria das fontes não é tóxico e o consumo das formas tóxicas é

inferior ao limite diário tolerável recomendado para ingestão.

No corpo humano, a ação do arsênio interage sobre a síntese de diferentes proteínas que se alteram e causam o câncer no útero e no pulmão (NOLLEN *et al*, 2009; PETRICK *et al*, 2009). Um aspecto interessante do arsênio é a sua utilização como um medicamento inicialmente pelos povos indígenas. Usos medicinais de arsênio incluem o tratamento de sífilis, doença do sono e, mais recentemente, o tratamento de leucemia promielocítica aguda (NOLLEN *et al*, 2009).

#### **4.5.2 Cádmio**

O cádmio é considerado um metal tóxico devido à sua biodisponibilidade no ambiente, sendo que sua acumulação vem se agravando devido aos resíduos que contêm altas concentrações desse metal, como as pilhas e baterias que nem sempre são descartados de maneira correta, podendo ocorrer vazamento dos metais tóxicos e atingir diretamente o solo (MARTINELLI *et al.*, 2014).

Devido às altas taxas de cádmio encontradas no solo, que podem ser absorvidas pelas plantas, esse elemento químico é um contaminante facilmente encontrado em gêneros alimentícios usados na dieta alimentar do homem, o que torna as plantas uma fonte primária de contaminação. Os moluscos e os crustáceos também são fontes de cádmio independente da poluição do ambiente, mas as águas contaminadas podem promover o aumento da concentração neles (SATARUG *et al*, 2011).

A ingestão de 7 µg de cádmio por kg de peso corporal semanalmente foi definido com base no limite crítico no qual acima desse valor revelaram-se efeitos adversos nos rins (WHO, 2007). Além disso, evidências indicam que a exposição ao ambiental rico em cádmio aumenta a incidência de câncer de pulmão, pâncreas, mama, próstata, e de bexiga. Outra fonte de contaminação da população por cádmio é através do fumo, que vem aumentando o número de casos de câncer nos pulmões (SATARUG *et al*, 2011).

#### **4.5.3 Cobalto**

O cobalto (Co) é um elemento metálico relativamente escasso na natureza e possui características próximas ao ferro e ao níquel. O cobalto é encontrado no estado reduzido (cobalto) ou no estado oxidado (cobáltico) e ligado aos óxidos e sulfetos

(BARCELOUX, 1999; JACOBS e WOOD, 2003). A média de concentração do cobalto na crosta da Terra é de 25 mg kg<sup>-1</sup> de solo, entretanto seu teor se altera entre os diferentes tipos de rochas: ácidas ou graníticas contêm entre 1 - 10 ppm, basálticas de 40 - 50 ppm, básicas e ultrabásicas 100 ppm (HAMILTON, 1994). Solos com teor de cobalto abaixo de 3 mg kg<sup>-1</sup> são considerados deficientes nesse elemento químico e, como exemplos, estão os tipos areia, arenito e calcário (BARCELOUX, 1999).

A concentração de cobalto varia entre 0,1 – 5 mg L<sup>-1</sup> na água potável sendo desta forma, raramente é encontrado (PUNSAR *et al*, 1975). A maior parte do cobalto liberado na água atinge as zonas costeiras dos oceanos transportados por matéria em suspensão nos rios e essa mobilidade é reforçada pelo pH ácido, o excesso de ânions de cloreto e agentes quelantes (BARCELOUX, 1999).

Cobalto é estável na atmosfera mas quando aquecido a altas temperaturas produz óxidos mistos. O cobalto é geralmente encontrado juntamente com os minérios cobre, chumbo, ferro, níquel e prata em baixas concentrações. Boa parte da produção de cobalto é um subproduto da produção de cobre ou de níquel (BARCELOUX, 1999). No ar, as fontes de cobalto podem ser as erupções vulcânicas, incêndios florestais, spray de água do mar, queima de combustíveis fósseis, fertilizantes fosfatados e no processamento de cobalto na fabricação de ligas metálicas (ATSDR, 1997).

A maior parte da produção de cobalto envolve a forma de superligas metálicas, apesar de também ser utilizado como corante azul na fabricação da cerâmica, corte de jóias e vidros, fabricação de ímãs, agente de secagem de tintas, utensílios de cozinha, fabricação de pigmentos, podem ser incluídos em catalisadores, no refino de petróleo, radiologia, aditivo em fertilizantes e ração animal é essencial na formação de enzimas e na formação da vitamina B 12 (BARCELOUX, 1999).

A exposição excessiva ao elemento, principalmente em áreas próximas das indústrias de beneficiamento ou mineração do cobalto causa nas pessoas diversos problemas, entre eles o bócio, deficiência cardíaca, derrame, dermatite alérgica devido ao contato, asma e, em associação com tungstênio, fibrose pulmonar (JACOBS e WOOD, 2003).

#### **4.5.4 Cobre**

O cobre é o elemento nobre de baixa abundância no ambiente, sendo ele o 26º mais encontrado na crosta da Terra, ligado às formas de sulfetos, cloretos, sulfônico e

carbonatos (COLLINS e KLEVAY, 2011; SCHWEDT, 2011). A sua extração do solo é uma das principais atividades antrópicas que geram resíduos e água contendo altos níveis de cobre (LI *et al*, 2014). O metal cobre é utilizado na fabricação de condutores elétricos, em misturas de ligas metálicas como o latão e bronze, utensílios de cozinha, moedas e materiais de construção resistentes à corrosão (BRADBERRY, 2007).

No solo, dependendo do material de origem, o teor médio de cobre está entre 25-60 mg kg<sup>-1</sup>, entretanto teores superiores o torna tóxico (KABATA-PENDIAS, 2010). O risco de poluição na água e no solo é aumentado devido à redução do pH do meio, o que aumenta a mobilidade de cobre e sua biodisponibilidade (KIMBALL *et al.*, 2009).

Essencial para os animais e seres humanos, a deficiência nutricional de cobre em animais criados no campo é bastante comum. O corpo humano contém aproximadamente mais de 100 mg de cobre, estando concentrado principalmente nos rins, fígado, cérebro e no coração. O cobre está relacionado às atividades metabólicas, enzimática e no transporte de elétrons, entretanto é raro a toxicidade causada pelo cobre em humanos e animais. A ingestão de níveis elevados de cobre pode ser danosa para recém-nascidos e crianças (COLLINS e KLEVAY, 2011). Na maioria dos casos de intoxicação aguda resulta da ingestão de sais de cobre, que causa efeitos corrosivos gastrointestinais, hemólise e formação de metahemoglobina ou pela ingestão de água contaminada com cobre (BRADBERRY, 2007; KNOBELOCH *et al*, 1994).

#### **4.5.5 Cromo**

O cromo é um dos minerais recentemente descobertos. Pode ser encontrado no material de origem ou por ações antrópicas e também pode ser encontrado em alimentos, entre eles nos grãos e em fígado de vitelo (PETTIT, 2001). Cromo é amplamente utilizado em diversas indústrias, entre elas a metalúrgica, aeroespacial, automotiva e galvanização, devido às suas propriedades como alta dureza, excelente resistência ao desgaste e no controle da corrosão (KUSHWAHA, SREEDHAR e SUDHAKAR, 2012; SRIVASTAVA, ANANDAN e GRIPS, 2013). Entretanto, devido aos riscos para a saúde associados com a utilização do cromo hexavalente, existe a necessidade de identificar uma alternativa a este revestimento (SRIVASTAVA, ANANDAN e GRIPS, 2013). Outro grande problema causado pelo cromo é seu uso nas indústrias de couro que libera grandes quantidades de resíduos de cromo no efluente

após a curtição da pele dos animais, causando a contaminação do ambiente (EL-SABBAGHE E MOHAMED, 2011 e MORERA *et al.*, 2011).

No ambiente aquático o cromo pode ser encontrado em vários estados de oxidação sendo os principais, o cromo trivalente em conjunto com o cromo hexavalente (EVANGELOU, 1998). Entretanto, o cromo trivalente é menos tóxico do que o cromo hexavalente, mas a exposição das pessoas a longo prazo ao crômio trivalente pode causar reações alérgicas na pele e câncer (EISLER, 1986). Como resultado, existe intensa fiscalização que regulamenta o uso do cromo em muitos países, devido esse elemento químico ser cancerígeno e mutagênico nos sistemas biológicos. Na água pode existir o cromo hexavalente na forma de oxianions tais como cromato e dicromato, sendo sua formação dependente do pH do meio (KUSHWAHA, SREEDHAR e SUDHAKAR, 2012). Isso faz com que doenças tais como náuseas, dores gástricas, vômitos, diarreia severa e hemorragia sejam causados pelo consumo da água contaminada com níveis superiores a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo (FAUST e ALY, 1987).

O cromo possui a característica de ser fracamente absorvido pelo organismo e pode ser utilizado como medicamento para diabetes (tipo 2), já que possui o benefício de controlar nos seres humanos a sensibilidade a insulina (PETTIT, 2001).

#### **4.5.6 Molibdênio**

O molibdênio é essencial para todos os seres vivos, já que participa na ativação da enzima nitrogenase que converte o gás nitrogênio em amônia e sem este processo os organismos não seriam capazes de sintetizar o DNA e o RNA. Da mesma forma, o molibdênio também é um fator limitante para o desenvolvimento da vida dos oceanos e para as plantas. Solúvel em água, o molibdênio só lixivia a partir de rochas se houver oxigênio suficiente disponível para oxidar o minério e, uma vez solúvel, ele estará disponível para que os organismos o utilizam para a quebra a molécula do gás nitrogênio (EMSLEY, 2015).

Na indústria o molibdênio é utilizado para construir ligas metálicas de alta resistência à corrosão e ao desgaste. Essa liga metálica é utilizada na construção, na fabricação de ferramentas (brocas, cortadores de engrenagens e lâminas de serra), peças para automóveis, motores a jato e até mesmo motores para foguete (EMSLEY, 2015). Além disso, em mamíferos, o molibdênio pode proteger contra o envenenamento por

outros metais tóxicos, entre ele o cobre e o mercúrio e possui propriedades anticancerígenas (EISLER, 1989).

Toxicidade do molibdênio é raro, devido à sua rápida depuração renal após a absorção. As dosagens até 1500 mg por dia durante 24 dias não causaram problemas a saúde do homem (TURNLUND, KEYES e PEIFFER, 1995). O excesso de molibdênio nos seres humano favorece a formação do ácido úrico, o método pelo qual o corpo se livra de substâncias que contêm nitrogênio indesejado. (EMSLEY, 2015).

A forma hexavalente do molibdênio é a sua principal forma encontrada na água. Entretanto a bioconcentração do elemento molibdênio na cadeia alimentar é desprezível já que não ocorre o aumento da concentração desse elemento no corpo mesmo com a exposição excessiva. Portanto o teor de molibdênio no corpo sempre é aproximadamente 2,5 mg de Mo kg<sup>-1</sup>. Alguns organismos aquáticos como os moluscos possuem mecanismos adequados que permitem a regulação interna do teor de molibdênio. Já os peixes possuem um comportamento diferente, embora ocorra a exposição de altas concentrações de molibdênio, eles mantêm em seus tecidos musculares baixa concentração, demonstrando que o molibdênio não se acumula (REGOLI *et al*, 2012).

#### **4.5.7 Níquel**

O metal níquel é facilmente encontrado no ambiente terrestre em baixas concentrações. Entretanto, mesmo em baixas concentrações tem causado sérios problemas aos seres humanos (MCLLVEEN e NEGUSANTI, 1994). O níquel pode ser usado em vários processos entre elas proteção de placas fotovoltaicas que são utilizadas para produção de luz solar, pois o níquel proporciona estabilidade contra a corrosão quando exposto ao oxigênio, na fabricação de produtos farmacêuticos, produção de baterias de baixo custo e melhor capacidade de armazenamento de energia (TURNER, 2013; CAMASSO e SANFORD, 2015; TAKASAKI, 2013; TURNER, 2013; YANG, ZHANG e FANG, 2014).

Existem diferentes fontes de níquel e, entre as naturais, está a atmosfera que inclui poeira do solo, os incêndios florestais, partículas de vegetação, mar e poeira meteórica. A atividade antrópica é outra fonte de níquel que podem causar a introdução e acumulação do metal contaminante no ambiente sendo, as principais fontes a mineração, fertilizantes, a queima de combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão,

operações metalúrgicas de alta temperatura e incineração de resíduos urbanos (NRIAGU,1979; MCLLVEEN e NEGUSANTI, 1994).

A concentração total de níquel a ser encontrada no ambiente vai depender da disponibilidade do metal e está relacionada com algumas características do solo entre ela acidez, textura, composição orgânica e umidade (MCLLVEEN e NEGUSANTI, 1994). Nas águas subterrâneas as concentrações de níquel são influenciadas pelo tipo de solo, nível de pH e profundidade de amostragem, entretanto, nas águas superficiais as concentrações mais elevadas estão em locais que recebem descarga de resíduos de níquel originados de fábricas de produtos químicos, industriais ou de mineração (ALAM, CORBETT, E PTOLEMY, 2008).

O níquel pode ser acumulado nos tecidos das plantas e causa a redução do teor de fósforo nas plantas quando ocorre o aumento da sua disponibilidade (HALSTEAD, FINN e MACLEAN *et al.*, 1969). O níquel pode estimular a nitrificação favorecendo a mineralização do nitrogênio devido ao aumento da população de espécies do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* que podem ter se adaptado às condições do meio contaminado. Já para os fungos foi encontrado um comportamento diferente aos das bactérias mostrando que o níquel certamente possui propriedades fungicidas pois favorece a redução da população de fungos (MCLLVEEN e NEGUSANTI, 1994).

Dependendo da especiação, forma, nível de concentração e tipo de exposição o níquel pode causar efeitos adversos a saúde humana devido a ingestão, inalação contatos dérmicos e o consumo de alimentos e água). O efeito na saúde ocorre comumente como uma reação alérgica, como erupções cutâneas, problemas no sangue, estômago e nos rins, pulmões, além de poder causar câncer no seio nasal (JENNINGS, 2013; KIM *et al*, 2014; SCHAUMLÖFFEL, 2012

#### **4.5.8 Chumbo**

O chumbo é um elemento químico que devido às suas propriedades químicas, físicas e os processos bioquímicos consegue se movimentar dentro do ecossistema. Seu teor na atmosfera pode ser depositado nas superfícies das vegetações, solos e na água. O chumbo acumula-se no ambiente mas em alguns pode se ligar ao sulfato o que aumenta a sua solubilidade o que causa a maior biodisponibilidade ou a sua toxicidade no solo. O chumbo depositado no solo pode ser retido por muitos anos. Em áreas não perturbadas, a matéria orgânica na camada superior da superfície do solo retém o chumbo. Já em

solos cultivados, pode ser encontrado o metal misturado ao solo em uma profundidade de até 25 cm (GREENE, 1993).

As populações de micro-organismos do solo podem ser reduzidas quando expostas a ambientes com mais 1.000 ppm de chumbo, o que causará a redução da velocidade da decomposição da matéria orgânica. Plantas e micro-organismos podem ter suas populações reduzidas quando expostas a concentrações de chumbo entre de 500 a 1.000, permitindo que populações tolerantes a esse contaminante possam tomar o lugar das não tolerantes o que irá favorecer a alteração do ecossistema local. Há evidência de que os micro-organismos podem tornar o chumbo mais solúvel devido liberarem ácidos orgânicos que reduzem o pH próximo da raiz da planta, tornando o chumbo mais facilmente absorvidos pelas plantas (GREENE, 1993). Organismos aquáticos absorvem o chumbo através da água e sedimentos, sendo este um processo relativamente lento. (USEPA, 1986).

O chumbo é utilizado em várias aplicações entre elas fabricação de baterias, soldas, aditivos para tintas mais resistentes ao clima, proteção contra radiações, fundição de cobre, chumbo para armas de fogo, fabricação de borracha e plástico, como agente à prova de ferrugem em estruturas de aço tais como monumentos e pontes (BRADBERRY e VALE, 2007).

A exposição ao chumbo ocorre principalmente através das atividades de trabalho, mas a introdução de maiores quantidades de tinta com chumbo causou o aumento da concentração desse metal no ambiente, facilitando o alcance das crianças (MARKOWITZ e ROSNER, 2000). Outra fonte desse metal é através de sua adição à gasolina, o que favorece de maneira mais forte a contaminação do ambiente (ROSNER e MARKOWITZ, 1985).

O chumbo é um contaminante do ambiente e seu efeito tóxico nas pessoas é bastante conhecido, podendo ocorrer através da exposição, inalação e ingestão, sendo armazenado principalmente nos ossos e sua eliminação é predominantemente renal (BRADBERRY e VALE, 2007). O efeito do chumbo difere em relação à idade, sendo que em crianças esse efeito é superior aos adultos. Dessa maneira que o efeito do chumbo no sistema nervoso central nas crianças parece não ser reversível (BELLINGER, 2004). A absorção é aumentada em crianças na presença das deficiências nutricionais de ferro e cálcio. (WRIGHT *et al*, 1999; BRADMAN *et al*, 2001).

#### 4.5.9 Selênio

O selênio é distribuído de maneira irregular no ambiente podendo ser encontrado na água, ar e nos solos, embora ocorra geralmente em concentrações abaixo de  $1\mu\text{g g}^{-1}$ . Nas rochas, a concentração pode ser acima de 0,5 a  $2.6\text{ mg g}^{-1}$ . As águas subterrâneas ou de canais também podem conter altos níveis de selênio (BEM, 1981). O intervalo entre as quantidades benéficas e as concentrações tóxicas de selênio é bem estreita e suas propriedades químicas são semelhantes aos de enxofre (S), sendo que estes dois elementos muitas vezes mostram um comportamento bioquímico semelhante no ambiente (FERNANDEZ-MARTINEZ e CHARLET, 2009 e VRIENS *et al*, 2014).

Analisando as diferentes formas que o selênio pode ser encontrado no solo, ele pode ser móvel sob condições oxidativas na forma de selenito e em condições redutoras que é pouco solúvel na sua forma elementar (BADAUT *et al*, 2012).

Os compostos de selênio são utilizados em diversas tecnologias, entre elas nos eletrônicos, produção de semicondutores, fotocélulas, máquinas industriais, produção de aço, coloração de vidros, catalizadores químicos nas industriais, catalizadores no processo de vulcanização da borracha, na indústria farmacêutica, na agricultura produção de compostos bactericidas, fungicidas e herbicidas, sendo que seu amplo uso leva a uma crescente poluição devido a acumulação do selênio no ambiente (BEM, 1981).

O selênio é um elemento químico considerado como micronutriente, pois desempenha um papel importante na proteção de lesões oxidativas, regulação da função da tireoide, redução da carga viral nos indivíduos infectados com o HIV, da incidência de alguns tipos de câncer e doença cardiovascular. Alguns alimentos podem servir como fonte de selênio, entre eles estão os cereais integrais, carnes, frutos do mar, aves e frutos. (MOZAFFARIAN, 2009 E CASSILETH, 2010).

O uso de doses superiores a  $1000\mu\text{g dia}^{-1}$  pode resultar em fraqueza muscular, fadiga, neuropatia periférica, dermatite, modificações nas unhas e cabelos, mau halito, odor no corpo, irritabilidade, atraso de crescimento e necrose hepática. O seu excesso pode causar desde a redução da absorção de vitamina C até sérios problemas gastrointestinal, distúrbios neurológicos, respiratórios, enfarto do miocárdio e insuficiência renal (PRONSKY, 2000).

#### 4.6 Micro-organismos do solo

Os micro-organismos do solo são fundamentais para o funcionamento do ecossistema e contribuem significativamente para a ciclagem de nutrientes, decomposição da matéria orgânica, absorção de nutrientes pelas plantas e manutenção da estrutura do solo (DANGI, 2010).

Os micro-organismos do solo auxiliam na regulação de processos ambientais como a agregação do solo, degradação de compostos xenobióticos e no balanço de gases (FERNANDES, 2010; VIANA *et al.*, 2011). De acordo com que foi percebido, o manejo destes processos ocorre por interações complexas entre diferentes grupos microbianos, existindo atualmente, o entendimento sobre a necessidade de se adotar as comunidades microbianas como as unidades básicas no estudo de ecologia (DRENOVSKY *et al.*, 2010; FERNANDES, 2010).

Os micro-organismos possuem uma série de mecanismos de tolerância, na maioria algum tipo de mecanismo de desintoxicação o, que ocorre amplamente no mundo microbiano e não são apenas específicos as espécies que crescem em ambientes contaminados por metais (MAPANDA *et al.*, 2005). Quando um solo está contaminado com metais pesados, os micro-organismos do solo são os primeiros organismos vivos submetidos a seus impactos. Os metais pesados podem diminuir a biomassa microbiana ou desativam bioquimicamente os organismos no solo (HE, YANG e STOFFELLA, 2005).

No estudo realizado por Wang *et al.* (2007) sobre os efeitos potenciais dos metais pesados na biomassa microbiana, na sua atividade e na composição da comunidade no solo perto de uma fundição de cobre na China, observaram que a biomassa microbiana foi afetada negativamente pelos níveis elevados dos metais e que existe uma boa correlação entre a atividade de enzima e a distância da fundição.

Vaxevanidou, Giannikou e Papassiopi (2012), observaram que em solos com elevada contaminação com arsênio, bem como em solos com baixo teor possuem micro-organismos capazes de alterar o estado de oxidação do arsênio e induzir a mobilização do elemento do estado sólido para a fase aquosa. Não havendo necessidade de aclimação de longo prazo do micro-organismo do solo para a presença do poluente.

Srivastava *et al.* (2011) analisando diferentes espécies de fungos de solos contaminados com arsênio observaram que *Trichoderma* sp., *Neocosmospora* sp. e *Rhizopus* sp. foram as espécies fúngicas que tiveram a maior capacidade de remoção de

arsênio do ambiente e que essas espécies podem ser eficazmente utilizadas para a biorremediação de solos agrícolas contaminados com arsênio.

Em um estudo realizado por Kaczyńska *et al* (2014) para avaliar a contaminação do solo com zinco, cobre e cádmio sobre o número de estruturas de *Azotobacter*, bactérias organotróficas e estreptomicetos. Foram observadas nas modificações nas suas estruturas devido ao impacto do nível de contaminação dos solos com metais pesados. Entretanto as bactérias organotróficas e os estreptomicetos demonstraram uma tolerância semelhante aos metais pesados. Já *Azotobacter*, entre os micro-organismos estudados, tiveram uma resistência menor. Diante desses resultados foi observado que a sucessão dos micro-organismos é determinada pela fertilidade do solo, o que estimula tanto as características e transformações bioquímicas, que nele ocorrem através dos mecanismos envolvidos na redução dos efeitos negativos dos metais pesados sobre o número de micro-organismos.

#### **4.7 Perfis de ácidos graxos de fosfolipídios do solo ou PLFA**

A determinação do padrão de ácidos graxos de fosfolipídios (PLFA) dos organismos do solo é um dos métodos mais utilizados para estudar a estrutura da comunidade microbiana no solo. Entre as vantagens do método PLFA está em sua agilidade e sensibilidade para detectar alterações na comunidade microbiana do solo. Outra função do PFLA é a capacidade para calcular índices de diversidade dos micro-organismos do solo sendo a maneira mais comum de fazer esses cálculos é por cada tratamento de PLFA como uma espécie e o tamanho do pico de cromatograma equivalente à frequência das espécies (FROSTEGÅRD, TUNLID E BÅÅTH, 2011).

Uma das técnicas potenciais para detectar os efeitos tóxicos causados por metais pesados sobre os micro-organismos do solo é a técnica de análise de perfis de ácidos graxos de fosfolipídios do solo ou PLFA do solo (FROSTEGÅRD, TUNLID E BÅÅTH, 2011). O PLFA do solo é uma técnica bastante sensível a variações na comunidade microbiana e vem sendo usada em estudos de ecologia microbiana, como também é bastante utilizado para observar as variações que indicam alterações fisiológicas na comunidade microbiana em resposta a algum fator de estresse do meio (FERNANDES *et al.*, 2010). Embora não permita a diferenciação de micro-organismos em nível de espécie, o PLFA fornece uma avaliação quantitativa dos vários grupos dentro da comunidade microbiana no solo (VIANA *et al.*, 2011). O PLFA proporciona

maior parte das informações necessárias para a caracterização de comunidades microbianas no ambiente incluindo a biomassa, composição, estado nutricional e atividade metabólica (WHITE, 1983).

#### **4.8 Regulamentação dos limites aceitáveis de metais pesados em solos e água**

A população mundial como um todo vem debatendo bastante sobre a questão da poluição dos recursos naturais através das atividades antrópicas. Como resultado dessas diversas discussões os governos acabam sendo forçados a instituírem órgãos que formulem estratégias que possam controlar e acabar com o crescimento da degradação do ambiente. Essas estratégias utilizadas pelos governos normalmente estão relacionadas a programas e políticas normativas.

Os programas têm como objetivo a implementação e execução de propostas que tentam resolver problemas relacionados aos recursos naturais, como exemplo o Programa de Recursos Hídricos, criado pela Lei nº 9.433 de 08/01/1997, que visa a implementação e execução de todas as propostas que possam resolver de uma vez por toda a falta d'água. Essas propostas tornam-se viáveis e com o custo social bem menor que os alocados em cada ciclo de estiagem, em que são adotadas diferentes tecnologias. (SOARES, 2004).

As políticas normativas estabelecem classificações para o uso do solo e ou da água de acordo com os limites dos teores para os elementos tóxicos encontrados. Como exemplo a política normativa nacional de uso da água, resolução número 20 de 18 de junho de 1986 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estabelece parâmetros que definem limites aceitáveis de elementos estranhos, considerando os diferentes usos, sendo que a classificação padronizada dos corpos de água possibilita que se fixem metas para atingir níveis de indicadores consistentes com a classificação desejada (MERTEN e MINELLA, 2002).

A resolução CONAMA nº. 357/05 alterada pela resolução 410/2009 e pela 430/2011 comenta sobre os estados e classificação dos corpos de água e estabelece diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes a serem lançados diretamente ou indiretamente para o ambiente (BRASIL, 2005; GRIGOLETTO *et al*, 2011). Outro exemplo é a RESOLUÇÃO No 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 que comenta sobre critérios

e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (BRASIL, 2009).

Existem vários exemplos de políticas normativas internacionais que servem de base e para comparação dos limites dos elementos tóxicos existentes no solo e na água para metais pesados podemos citar informações dos Estados Unidos Environmental Protection Agency (USEPA), da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da União Europeia (UE) (MAPANDA *et al*, 2005).

As políticas normativas também podem ser estaduais, como exemplos a lei estadual que determina os valores orientadores dos teores de substâncias químicas para solo e água subterrânea da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Esses valores são derivados de informações da literatura científica internacional e são utilizados em ações de prevenção, controle e gerenciamento da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas (CETESB, 2015).

Segundo a CETESB (2015) os valores orientadores para solo e água subterrânea podem ser classificados em três tipos:

Os Valores de Referência de Qualidade – VRQ, valores nos quais os solos e as águas podem ser considerados limpos.

Valor de Prevenção – VP, a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas.

Valor de Intervenção – VI, é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico.

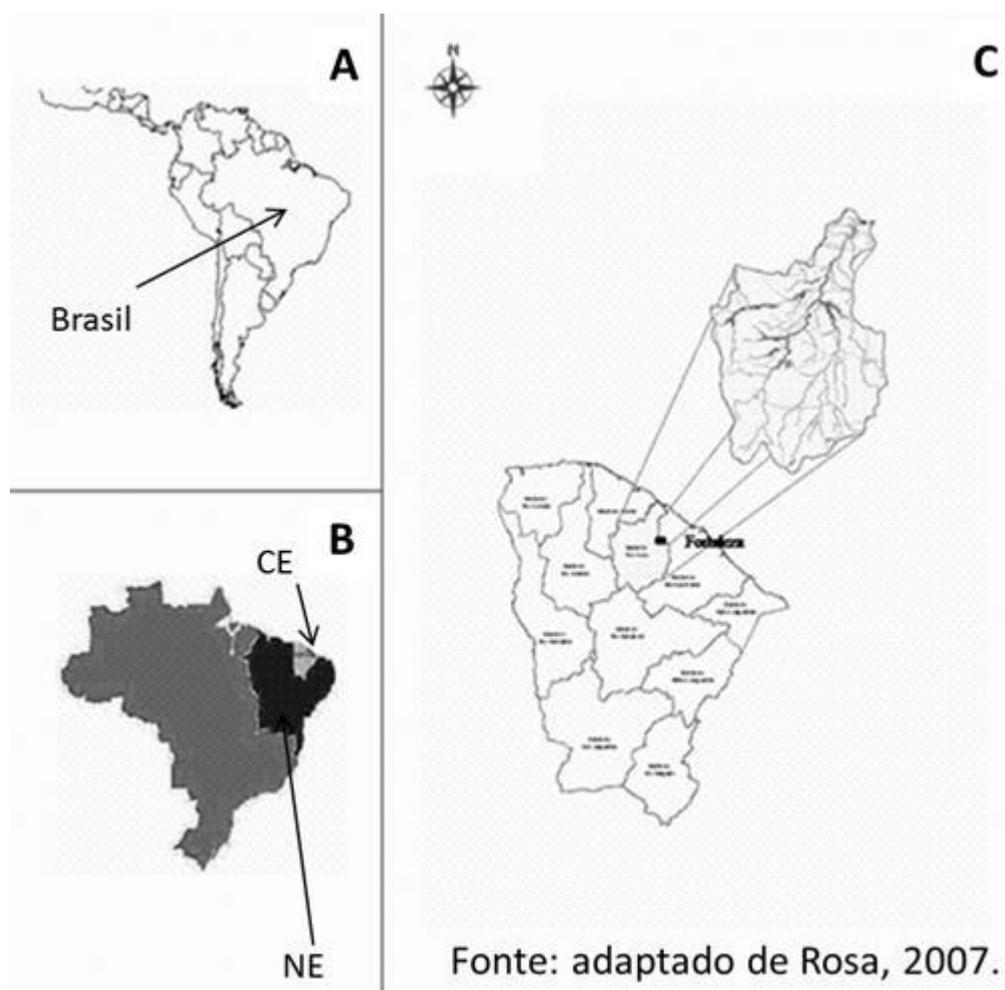
Estes valores orientadores indicados pela CETESB são constantemente revisados e ampliados caso seja necessário.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 Área do estudo

A avaliação foi realizada na Bacia Hidrográfica do Rio Curu que possui 198 km de extensão, cuja nascente está localizada na Serra do Machado (-4.522586; -39.621866) e sua foz no Oceano Atlântico entre as cidades de Paraipaba - CE e Paracuru - CE (-3.406300, 39.064265), distante 90 km da cidade de Fortaleza, capital do Estado do Ceará, Brasil (Figura 2).

**Figura 2** - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Curu: A) do Brasil na América do Sul, B) do Estado do Ceará (CE) e do nordeste (NE) no Brasil e C) da Bacia Hidrográfica do Rio Curu dentro do Estado do Ceará



## **5.2 Características da área**

Segundo a classificação de Koopen, o clima da região na parte baixa da Bacia é do tipo Aw (inverno seco) quente e úmido, com temperatura média do ar superior a 22° C. A parte alta da Bacia apresenta clima tipo BShw (semiárido) quente com chuvas de verão-outono e temperatura média anual do ar superior a 18 C. Quanto à pluviometria, a média para o conjunto da bacia é de 919,1 mm ao ano, exposta aos efeitos das irregularidades pluviométricas do semiárido (INESP, 2009).

A bacia possui relevo predominantemente de moderado a forte. Os principais afluentes desta bacia são os rios: Caxitoré, na margem direita e o Canindé, pela margem esquerda. Essa bacia foi escolhida devido ser a primeira criada no Estado do Ceará e possuir poucas informações referentes às condições atuais da qualidade ambiental do Rio Curu.

## **5.3 Locais de amostragem**

Para levantamento dos principais locais que podem ser considerados como fonte de metais pesados para o Rio Curu foram realizadas visitas ao longo do rio, onde foram georreferenciados 22 pontos de amostragem próximos a áreas urbanas, industriais e agrícolas e estradas com tráfego intenso. Na tabela 2 e na figura 3 são apresentadas as coordenadas geográficas e as características das áreas em volta dos 22 pontos de coleta ao longo do Rio Curu.

**Tabela 2** - Pontos de amostragem de água e solo em locais considerados fonte de metais pesados para a Bacia do Rio Curu – Ceará

Ponto	Coordenadas	Observação
1	4°14'51''W – 39°58'30''S	Nascente do Rio
2	4°14'27''W – 39°58'44''S	Cacimba de alvenaria
3	4°29'43''W – 39°30'41''S	Balneário do Rio General Sampaio
4	4°30'21''W – 39°33'10''S	Curtume
5	4°30'30''W – 39°33'42''S	Ponte do Rio Boqueirão
6	4°31'25''W - 39°33'48''S	Jusante de Apunhares
7	4°36'51''W – 39°34'21''S	Montante do açude da Serrota
8	4°37'34''W – 39°34'27''S	Açude Serrota
9	4°42'31''W – 39°34'49''S	Açude Pentecoste
10	4°39'47''W – 39°34'49''S	Ponte da Providência
11	4°41'39''W – 39°34'57''S	Encontro do Rio Curu com o Rio Canindé
12	4°41'23''W – 39°35'13''S	Itogross
13	4°43'48''W – 39°35'37''S	Jusante da cidade de São Luis do Curu
14	4°46'50''W – 39°36'10''S	Montante cidade de São Luis do Curu
15	4°48'44''W – 39°36'36''S	Localidade do Cágado Rio Curu (Posto de saúde)
16	4°49'49''W - 39°36'50''S	Amontante da estação do DNOCS
17	4°50'52''W – 39°36'55''S	Perímetro Irrigado Paraipaba
18	4°51'49''W – 39°37'10''S	Ajusante (Poço Doce)
19	4°52'48''W – 39°37'18''S	Cultivo de camarão
20	4°52'48''W – 39°37'22''S	Jusante do cultivo de camarão
21	4°29'27''W – 39°37'27''S	Mangue
22	4°56'19''W – 39°37'22''S	Foz

**Fonte:** Elaborada pelo autor.

**Figura 3** - Mapa da Bacia do Rio Curu com a localização dos pontos de amostragem de solo ao longo do Rio Curu – Ceará, Brasil



**\*Legenda dos pontos**

Ponto	Coordenadas	Ponto	Coordenadas
1	4°14'51''W – 39°58'30''S	12	4°41'23''W – 39°35'13''S
2	4°14'27''W – 39°58'44''S	13	4°43'48''W – 39°35'37''S
3	4°29'43''W – 39°30'41''S	14	4°46'50''W – 39°36'10''S
4	4°30'21''W – 39°33'10''S	15	4°48'44''W – 39°36'36''S
5	4°30'30''W – 39°33'42''S	16	4°49'49''W - 39°36'50''S
6	4°31'25''W - 39°33'48''S	17	4°50'52''W – 39°36'55''S
7	4°36'51''W – 39°34'21''S	18	4°51'49''W – 39°37'10''S
8	4°37'34''W – 39°34'27''S	19	4°52'48''W – 39°37'18''S
9	4°42'31''W – 39°34'49''S	20	4°52'48''W – 39°37'22''S
10	4°39'47''W – 39°34'49''S	21	4°29'27''W – 39°37'27''S
11	4°41'39''W – 39°34'57''S	22	4°56'19''W – 39°37'22''S

### 5.4 Amostragem

A cada ponto georreferenciado foram coletadas amostras de solo e de água, sendo a amostragem realizada no mês de julho de 2013, período seco do ano com baixas ou nenhuma concentração de chuvas.

#### **5.4.1 Amostragem da água**

As amostras de água foram coletadas a 30 cm da superfície do rio no sentido contrário ao do fluxo da água e acondicionadas em frascos de polietileno de 500 mL, identificados e previamente lavados três vezes com a mesma água que foi coletada. Foram avaliadas as características da água quanto à sua potabilidade e à concentração de metais pesados.

#### **5.4.2 Amostragem do solo**

Em cada ponto, com o auxílio de um trado caneco, foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0 - 5 cm e de 5 - 30 cm em locais próximos da margem do rio onde existia vegetação e também sofria influência de cheias do Rio Curu. O solo coletado foi armazenado em sacos de 500 g do tipo “zip bag” identificados e colocados em recipientes com gelo até chegarem ao laboratório onde as amostras foram separadas em duas frações. Uma fração da amostra, após seca ao ar, foi destorroada e posteriormente passada em peneira de 2 mm para a análise das características físicas e químicas do solo. A outra fração foi utilizada para analisar as características microbiológicas do solo e por isso, foram cuidadosamente embaladas em recipientes plásticos de 40 g e resfriadas à temperatura de 4 °C para serem enviadas ao Laboratório Water Management Research, localizado na USDA Parlier na Califórnia, USA.

### **5.5. Características a serem avaliadas**

#### **5.5.1. Características avaliadas *in loco***

Foram avaliadas em campo, com auxílio da sonda YSI 6920 V2 SONDES, as características da temperatura, condutividade elétrica (CE), salinidade (SAL), sólidos dissolvidos totais (SDT) pH, turbidez e quantidade de oxigênio dissolvido (LDO) da água do Rio Curu.

### ***5.5.2 Características avaliadas no laboratório***

#### ***5.5.2.1 Água***

Antes de analisadas as amostras de água foram filtradas em filtro de porosidade 0,45µm para retirada de sedimentos suspensos e acidificadas a 1% com ácido nítrico ultrapuro. Os metais pesados arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e selênio (Se) foram analisados seguindo o método 3005A (USEPA, 2007). Os resultados foram comparados com os limites determinados pelos valores orientadores da CETESB (2014), da portaria do Ministério da Saúde n. 518/2004 e da Resolução do CONAMA 357 de 17 de março de 2005 para avaliar o nível da concentração de metais pesados nas águas do Rio Curu. Estes valores foram utilizados devido à ausência de informações sobre os níveis naturais das concentrações de metais pesados nas águas superficiais do Estado do Ceará.

#### ***5.5.2.2 Solo***

A análise granulométrica, pH, condutividade elétrica do extrato de saturação do solo (CE) e, os teores de matéria orgânica do solo (M.O.) das amostras seguiram as metodologias analíticas determinadas pela EMBRAPA, 2011. Para a determinação dos elementos químicos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se foi adotado o preparo das amostras determinado pela Resolução do CONAMA, no qual utiliza-se a fração de solo menor que 2 mm. A metodologia analítica para a extração dos metais pesados (exceto das amostras será a USEPA 3050 B em suas atualizações.

Após a determinação da concentração dos metais pesados nas amostras de solo, foi realizada a comparação dos resultados com os valores orientadores da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014) para avaliar o nível da concentração de metais pesados nos solos apresentados na tabela 3. Os valores orientadores para água da CETESB foram utilizados devido à ausência de informações sobre os níveis naturais das concentrações de metais pesados nos solos do Estado do Ceará, sendo estes limites relacionados a concentrações de substâncias químicas derivadas de dados existentes na literatura científica internacional, para subsidiar ações

de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e o gerenciamento de áreas contaminadas.

**Tabela 3** - Definição das classificações dos valores orientadores da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), para avaliar o nível da concentração de metais pesados nos solos

Classificação	Definição
Valor de referência qualidade (VRQ)	É a concentração de determinada substância no solo, que define um solo como limpo.
Valor de prevenção (VP)	É a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo.
Valor de Intervenção (agrícola, residencial e industrial) (VI)	É a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico.

Fonte: CETESB, 2014.

Para a investigação das respostas dos grupos microbianas dos solos aos diferentes manejos foi realizada a análise de perfis de ácidos graxos (PLFA) em 5 g de amostras de solo, usando-se o método de Bligh-Dyer modificado (Buyer et al., 2010). Os ácidos graxos foram extraídos diretamente das amostras de solo usando-se uma mistura de clorofórmio: metanol: solução tampão de fosfato (1:2:0,8). Em seguida, os ácidos graxos foram separados em neutros e glicolipídios na fase sólida da coluna e após as amostras foram alcalinizado com metanol. O PLFA das amostras foi analisado de forma qualitativa e quantitativa usando-se um cromatógrafo de gás Agilent 6890 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) e os ácidos graxos foram identificados pelo tempo de retenção de acordo com o método MIDI eucariótica (MIDI Inc., Newark, NJ). Os marcadores individuais de PLFA foram usados para quantificar a concentração dos grupos microbianos específicos (bactérias gram positivas, bactérias gram negativas, fungos, e actinobactérias) das amostras de solo (BLACKWOD, BUYER, 2004; CAVIGELLI et al., 1995 ; FROSTEGARD et al., 1993; ZELLES et al., 1994, 1995).

### 5.6 Determinação dos metais por espectroscopia óptica

A quantificação dos teores totais dos metais pesados nas amostras foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração radial (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália),

com auxílio do sistema de introdução via amostrador automático (SPS 5 Varian, Mulgrave, Austrália). Os parâmetros operacionais do equipamento para determinação multielementar foram utilizados conforme as recomendações do fabricante.

### **5.7 Reagentes químicos e padrões**

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico, com elevada pureza. No preparo das soluções foi utilizada água ultrapura (Sistema Direct-Q 3 Millipore). As curvas de calibração para determinação dos metais foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L<sup>-1</sup> (TITRISOL®, Merck) utilizando-se água ultrapura para diluição. As curvas de calibração para os metais apresentaram valores de R próximos a 0,999.

### **5.8 Controle da qualidade das análises**

Para avaliação dos procedimentos na determinação dos elementos químicos no solo, foi utilizado o padrão de referência NIST 2709 (San Joaquin soil SRM 2709, Gaithersburg, MD, EUA), e certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). O NIST serve para garantir e controlar a qualidade das análises, sendo utilizado a cada 15 amostras analisadas ao longo de todo processo de digestão e dosagem dos elementos.

### **5.9 Análise estatística**

Os resultados das características físicas e químicas e as concentrações dos metais pesados nas amostras de água e de solo do Rio Curu foram analisados por análise descritiva, considerando os parâmetros de média e valores mínimos e máximos entre os diferentes pontos de coleta. O teste Tukey foi usado para comparação das médias dos valores totais de PLFA encontrados nas amostras de solo. As comparações múltiplas foram feitas por meio de análises de correlações canônicas, adotando-se quatro grupos: variáveis relacionadas às características físicas e químicas da água (temperatura, CE, SAL, SDT, pH, turbidez e LDO), características físicas e químicas do solo (granulometria, pH, CE e M.O.), variáveis constituídas pelos metais pesados encontrados na água e no solo (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se) e variáveis

relacionadas com os atributos microbianos do solo (total de micro-organismos, gram +, gram -, actinobacterias e fungos). A avaliação da correlação entre os metais pesados e as características físicas e químicas da água e do solo e a correlação entre a concentração dos metais pesados sobre a comunidade microbológica do solo. Para a análises dos resultados foi utilizado o programa IBM SPSS Statistics 21.0 Desktop para Windows (IBM, 2015).

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 Características físicas e químicas da água**

#### ***6.1.1 Temperatura***

As variações na temperatura da água do Rio Curu nos diferentes pontos analisados variou de 25,74 a 31,96 °C (Figura 4). Entretanto os pontos 18 (jusante do ponto de coleta na localidade do poço doce na cidade de Paracuru, Ceara, Brasil) e 19 (Efluente coletado na saída do tanque de despesca da criação de camarões) foram os que apresentaram a maior temperatura em relação aos outros pontos e, no local de amostragem 9 (Balneário do Açude General Sampaio), foi encontrado, a menor temperatura (25,74 °C).

Os dados demonstram a capacidade da água de reter calor devido ao seu alto calor específico, o que contribui para que ocorra as flutuações térmicas da massa líquida durante o dia (ANGELOCCI e NOVA, 1995). Segundo CETESB (2009), a incidência da radiação solar pode causar a variação na temperatura da água como pode ser observado nos pontos 18 e 19 em que as coletas nesses pontos foram realizadas no período mais quente do dia. Ao contrário dos outros pontos estudados que de alguma forma não recebem uma grande radiação solar como no ponto 9, que é um local bastante arborizado. Comparando os resultados encontrados nos pontos é observado que os valores estão abaixo do limite (inferior a 40 °C) permitido pela Resolução do CONAMA 357 e que a variação da temperatura entre os pontos foi menor que 6 °C, portanto abaixo do limite (10 °C) que ocorre a duplicação das taxas (ESTEVES, 1998).

**Figura 4** - Variação de temperatura da água nos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



### 6.1.2 Condutividade elétrica da água

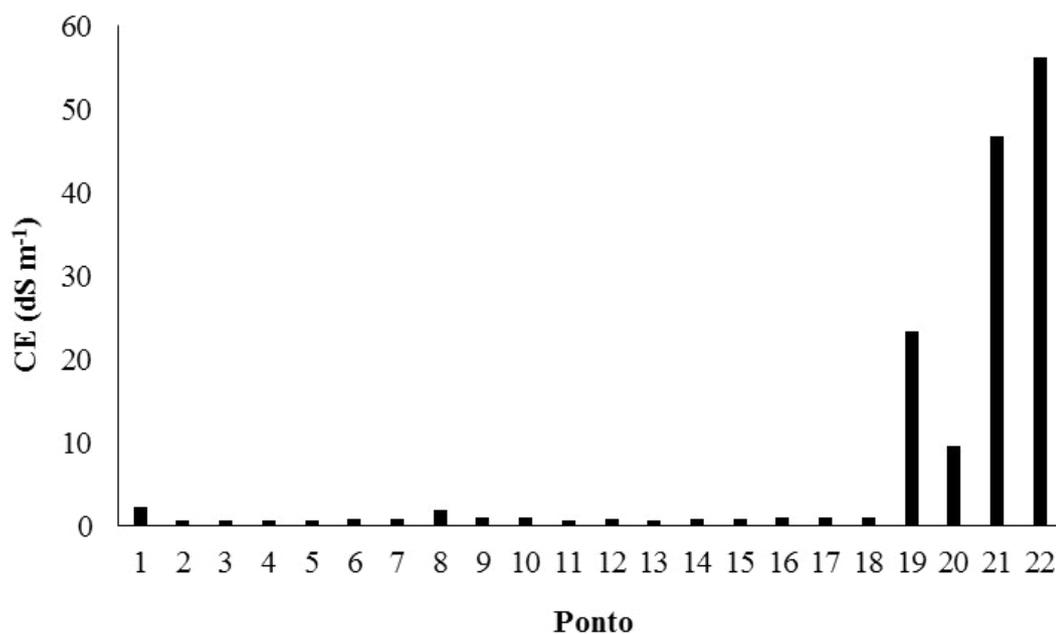
Os resultados de CE das águas variaram entre 0,6 a 56, 2  $\text{dS m}^{-1}$ , ocorreu uma alteração na CE da água dos pontos analisados ao longo do Rio Curu (Figura 5). Os maiores valores (23,3; 9,5; 46,7 e 56,2  $\text{dS m}^{-1}$ , respectivamente) foram encontrados próximos a foz do rio nos pontos 19; 20; 21; e 22 e os menores valores (0, 6 e 0,7  $\text{dS m}^{-1}$ ) foram encontrados nos pontos 11; 13; 2; 3; 4 e 5. De acordo com os limites determinados pela CETESB, 2009 os pontos 19; 20; 21 e 22 são pontos impactados devido apresentarem valores de CE próximos ou maiores de 10  $\text{dS m}^{-1}$  e portanto os outros pontos que possuem CE próximas a 1  $\text{dS m}^{-1}$  não estão sofrendo o impacto causado por possíveis modificações na composição da água.

Analisando o valor no ponto 1 foi observado o aumento da CE em relação aos pontos de coleta próximos. Esse aumento pode ser relacionado a água da nascente ser rica em sais, como também foi relatado por ANDRADE *et al.* (2012) que em suas amostras de águas subterrâneas observou elevados valores de CE, em função da alta concentração de sais.

O ponto 20, é um local de a jusante da água do Rio Curu que recebe os efluentes do tanque de despesca da criação de camarões, nesse ponto pode ser observado o impacto causado pela alta concentração de íons do efluente sobre a CE da água do rio,

que no ponto 18 é  $1 \text{ dS m}^{-1}$  e ao se misturar com o efluente causa a alteração da CE para  $9,5 \text{ dS m}^{-1}$  no ponto 20.

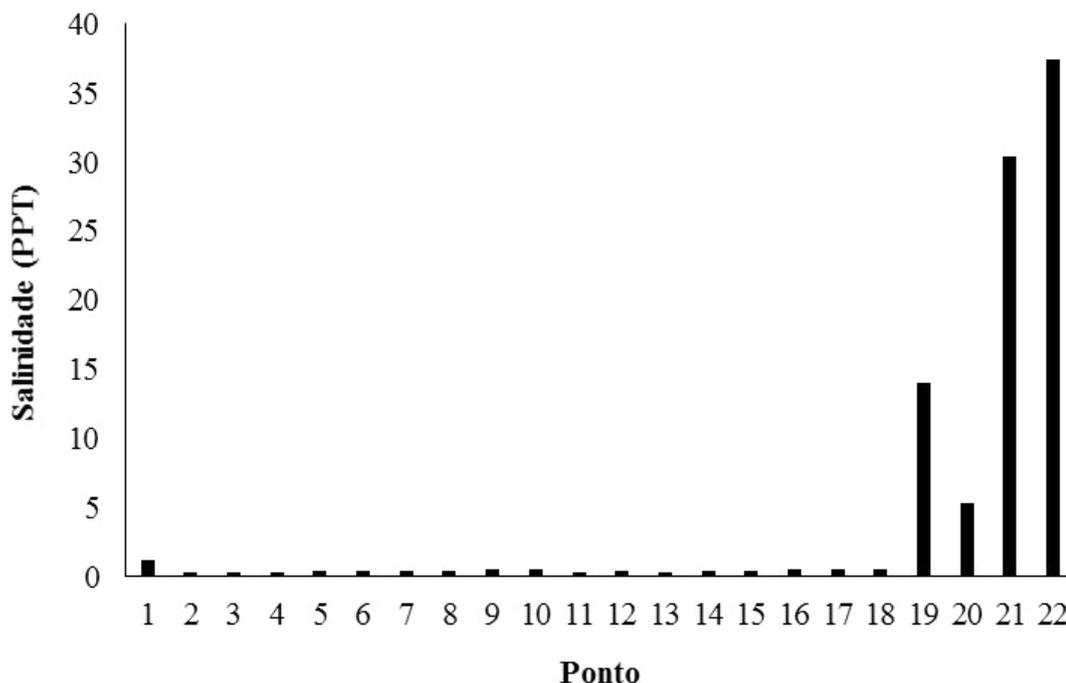
**Figura 5** - Variação da condutividade elétrica (CE) da água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



### 6.1.3 Salinidade

A salinidade das águas do Rio Curu variou entre 0,3 a 37,44 PPT nos pontos analisados (Figura 6). Os resultados de CE apresentados na figura 5 auxiliam na interpretação da salinidade da água do rio, pois os pontos que apresentaram alta CE são semelhantes aos pontos em que foram encontrados alta salinidade. Essa concentração de sais pode variar entre as condições geológicas do local e do manejo dado as áreas ao entorno da fonte de água (CETESB, 2009). O aumento das concentrações de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos e efluentes industriais, porém nos pontos 19; 20; 21; e 22 o aumento da concentração de sais é relacionada pela mistura das águas salinas do mar com as águas do rio, o que deixa água imprópria para o consumo (CETESB, 2009, SCHÜTZ, 2010). De acordo com a resolução do CONAMA 357 nos pontos 19; 20; 21; e 22 a água pode ser classificada como salinas já que a salinidade é superior 30‰ e o no ponto 1 pode ser classificada como salobra, pois o valor encontrado está entre 0,5‰ e 30,5‰.

**Figura 6** - Variação da salinidade da água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

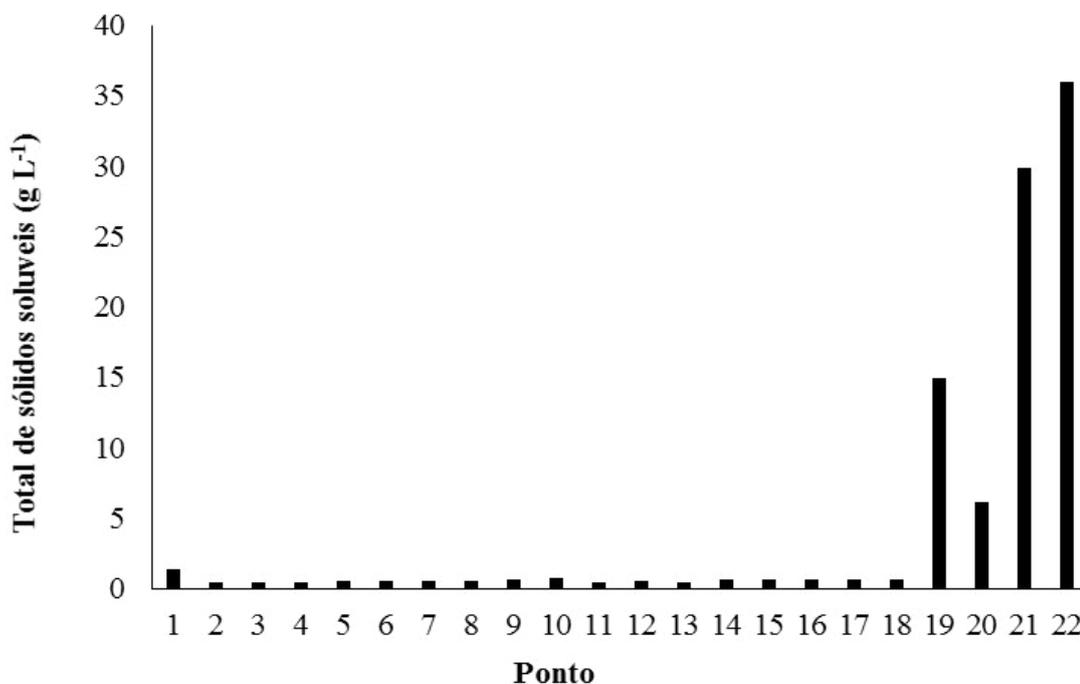


#### **6.1.4 Sólidos totais dissolvidos**

Os sólidos dissolvidos totais (SDT) variaram entre 0,4 e 36,0 g L<sup>-1</sup>, apresentando os maiores valores próximos a foz do Rio Curu, de maneira que os pontos 19; 20; 21; e 22 apresentaram respectivamente 14,9; 6,1; 29,9 e 36,0 g L<sup>-1</sup> de sólidos dissolvidos nas águas do rio (Figura 7). O ponto 1 também apresentou o valor de sólidos dissolvidos superior aos pontos próximo. Entretanto, comparando os valores de SDT dos 22 pontos com a concentração limite determinado pela resolução do CONAMA 357 é possível notar que apenas os pontos 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 11; 12 e 13 estão abaixo do valor determinado pela resolução (0,5 g L<sup>-1</sup>) e que os pontos 1; 10; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21 e 22 estão acima do limite. Em estudos do controle de poluição das águas naturais, o uso do SDT é de grande importância para identificar da natureza dos materiais dissolvidos (orgânica ou mineral), de maneira que essas informações preliminares são importantes para se entender o comportamento da água (CETESB, 2009). Diante dos valores encontrados de SDT, CE e salinidade podemos constatar que a maior concentração de STD nos pontos 1; 19; 20; 21; e 22 pode ser relacionada a concentração de sais dissolvidos na água e nos pontos 3; 4; 5; 6; 7; 8; 11; 12 e 13 a SDT é constituída

de outros tipos de matérias (resíduos de esgotos ou de material orgânico) já que a salinidade e CE nesses pontos foram menores em relação aos outros pontos.

**Figura 7** - Variação dos sólidos dissolvidos totais na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



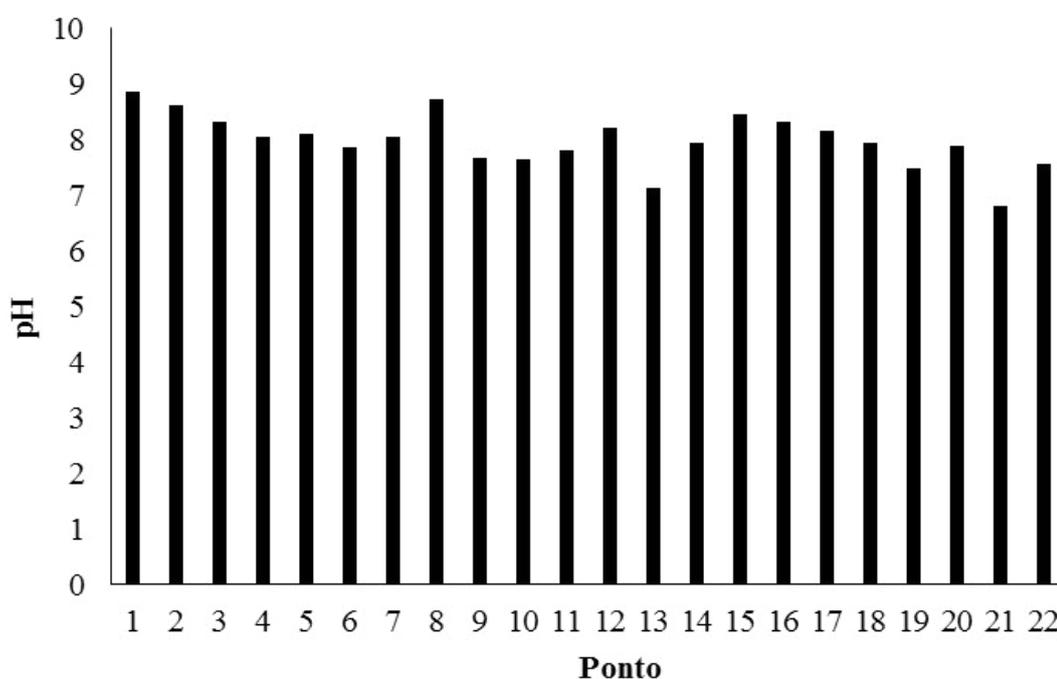
### 6.1.5 pH

O valor do potencial hidrogeniônico – pH da água variou de 6,81 a 8,87 (Figura 8). Diante dos resultados constatou-se que no ponto 21 foi encontrado o valor mínimo do pH (6,81) e o valor máximo (8,87) foi encontrado na nascente do rio (ponto 1). As características desses dois pontos são bem diferentes. No ponto 1 a água possui uma concentração de sais (cloretos, sulfatos, bicarbonatos de sódio, cálcio e magnésio) superiores aos dos pontos próximos e a concentração desses sais pode favorecer o aumento do pH desse ponto (RIBEIRO, 2010). Já no ponto 21 é uma área de mangue onde possui características redutoras e uma alta concentração de material sulfídrico o que pode favorecer a redução do pH da água. Segundo Marius e Lucas (1991) uma das características dessas áreas é variação do pH.

O pH médio das amostras analisadas apresentou um caráter básico e de acordo com os padrões estabelecidos pela resolução Conama 357 (pH entre 6 e 9), o pH das amostras estão dentro da faixa recomendada para o uso da água. O pH apresentou uma

ampla variação espacial entre nascente e a foz do Rio do Curu, diante disso pode ser verificado que esse comportamento é relacionado ao tipo de uso e ocupação das áreas ao entorno do rio já que possuem relações significativas com às substâncias químicas lançadas no rio de origem de efluentes domésticos, de indústrias e da agricultura (AMARAL *et al.*, 2007). Outra causa que pode ter levado a essa variação entre os pontos é a atividade fotossintética do fitoplâncton próximo as barragens (TANIWAKI *et al.*, 2013).

**Figura 8** - Variação do pH da água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



### 6.1.6 Turbidez

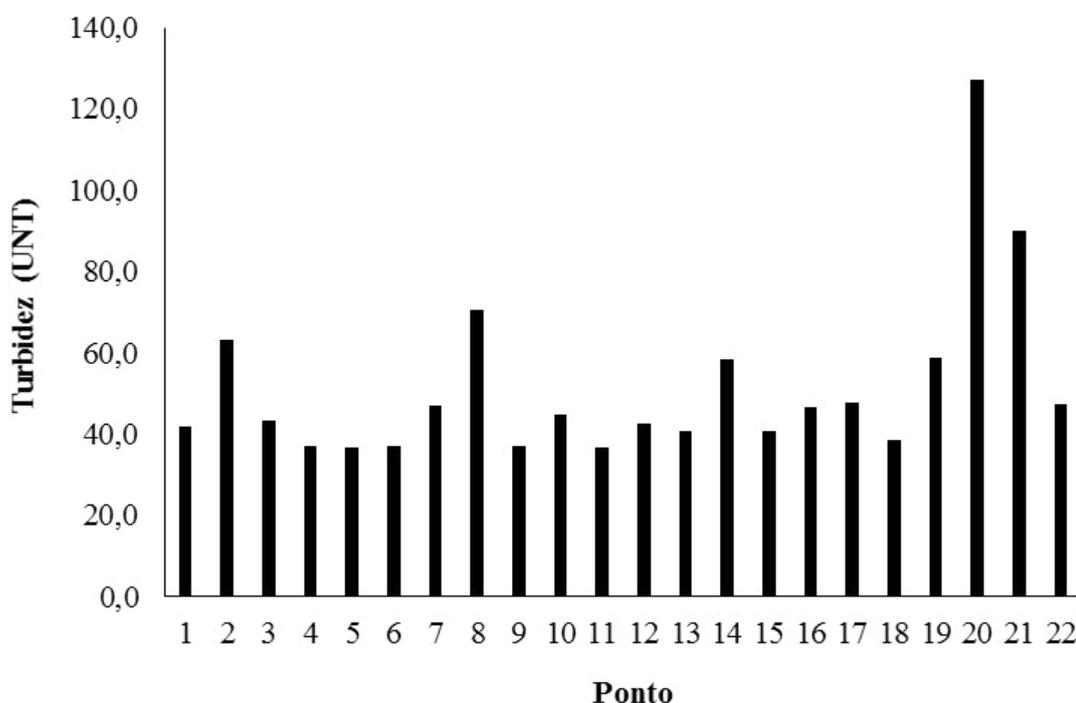
As águas do Rio Curu mostraram uma grande variação (36,7 a 127,1 UNT) na turbidez nos pontos estudados (Figura 9). O valor mais elevado de turbidez (127,1 UNT) ocorreu no ponto 20 (saída do efluente dos tanques de despesca de camarão) e o menor valor foi encontrado no ponto 1 (nascente do Rio Curu). Esses resultados são relacionados a presença de partículas em suspensão (CETESB, 2009). Entretanto o ponto 20 demonstrou uma maior quantidade de material em suspensão devido ser um efluente de origem da água usada na lavagem dos tanques de criação de camarões

portanto esse efluente transporta partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos, tais como restos de ração, algas, bactérias e plânctons (REDDING, T.; TODD, S.; MIDLEN, A., 1997).

Nos pontos 21 e 22, os quais são áreas com pouca utilização humana (manguezal e a foz do rio, respectivamente) é observado o efeito da mistura do efluente com alta turbidez (127,1 UNT) com a água do rio causando uma grande redução na turbidez (90,1 e 47,4 UNT, respectivamente) nos pontos amontantes.

Os resultados dos pontos analisados com exceção do ponto 20 demonstram que estão bem abaixo do valor limite estipulado pela normativa do CONAMA 357 (100 UNT) para água doce. Diante dos resultados da turbidez pode ser constatado que os pontos 2; 8 e 14 apresentaram valores acima da média (45,6 UNT) encontrada para a turbidez da água do Rio Curu. Esses resultados demonstram o efeito do manejo inadequado das áreas ao entorno desses pontos que intensificam o acúmulo de materiais na água (CETESB, 2009).

**Figura 9** - Variação na turbidez da água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



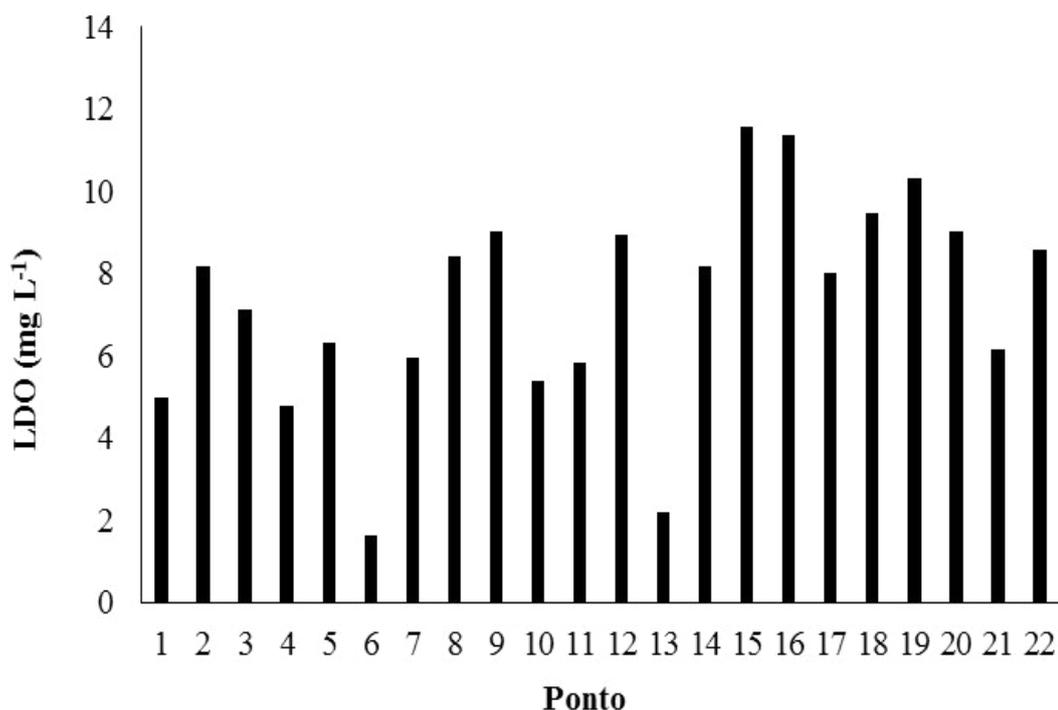
### 6.1.7 Quantidade de oxigênio dissolvido

Os níveis de oxigênio dissolvido na água do Rio do Curu observados na figura 10 apresentaram uma grande variação (1,64 a 11,56 mg L<sup>-1</sup>) espacial. Essas variações acontecem devido o O<sub>2</sub> está diretamente ligado aos processos de fotossíntese, respiração e/ou decomposição, que ocorrem no interior dos corpos de água, entretanto outros fatores como o vento e as chuvas também possuem importância (ESTEVES, 1988).

Diante desse resultado os pontos 6 e 13 ficaram abaixo do valor estabelecido pela resolução do CONAMA 357. Entretanto, os outros pontos analisados tiveram suas concentrações de oxigênio dissolvidos acima de 5 mg L<sup>-1</sup> que é a quantidade mínima de O<sub>2</sub> em um corpo de água natural capaz de manter a vida aquática (CETESB, 2009). O valor da média 7,33 mg L<sup>-1</sup> de oxigênio dissolvido na água dos pontos estudados foram próximos aos encontrados por outros autores que também analisavam a qualidade da água de rios que sofriam com os diferentes manejos do solo ao entorno de suas margens (TANIWAKI *et al.*, 2013; CARABALLO *et al.*, 2014).

Os pontos 6 (montante do Rio Curu no município de Apunhães) e 13 (jusante da cidade de São Luis do Curu) apresentaram os valores mais baixos de oxigênio dissolvido (1,64 e 2,21 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente), esses resultados são relacionados ao material orgânico que é depositado na água do rio como pode ser observado no ponto 6 que recebe todo o efluente do esgoto do Mercado Público da cidade de Apunhães. Portanto a redução do gás nesses pontos é devido o consumo do O<sub>2</sub> pela atividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica como também pelo desenvolvimento de protozoários que, além de decompositores, clarificam as águas e permitindo a penetração de luz (CETESB, 2009).

**Figura 10** - Variação na quantidade de oxigênio dissolvido na água (LDO) dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

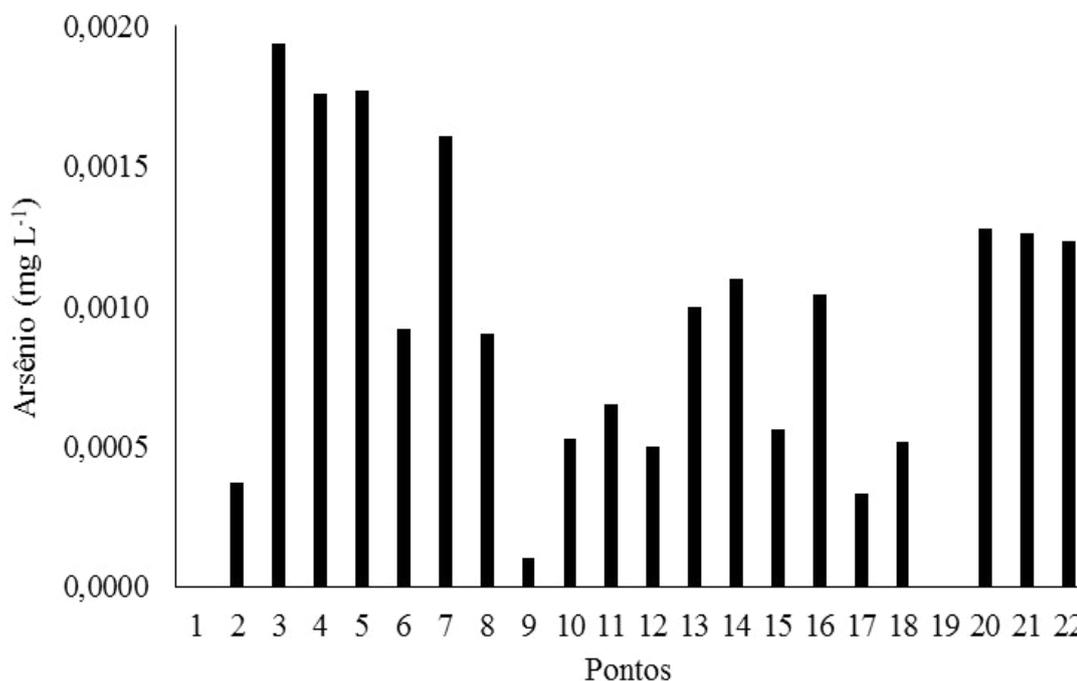


## 6.2 Concentração de metais pesados nas águas

### 6.2.1 Arsênio

As concentrações de arsênio (As) total determinadas nas amostras de água do Rio Curu variaram de 0,00033 a 0,00194 mg L<sup>-1</sup>, sendo que, em todas as amostras, os valores são inferiores ao valor máximo (0,010 mg L<sup>-1</sup> de As) permitido para consumo humano, determinado pela portaria do Ministério da Saúde n.º 518/2004 (Figura 11). Entretanto, os pontos 3; 4; 5; 7; 14; 16; 20; 21 e 22 em que foram coletadas amostras de água apresentaram valores acima da média (0,0012 mg L<sup>-1</sup>) encontradas para a concentração de As nas águas do Rio Curu. Portanto esse aumento da concentração em relação à média pode ser relacionado ao manejo das áreas no entorno dos pontos de coleta. As fontes de águas do Brasil vêm sofrendo grandes pressões antrópicas devido ao contínuo aumento populacional que, por sua vez, exerce grandes pressões sobre o ambiente reduzindo a qualidade da água dessas fontes (TANIWAKI *et al.*, 2013).

**Figura 11** - Concentração do elemento químico arsênio na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



Entre os pontos de amostragem foi observado a variabilidade espacial do teor de As e em alguns pontos (1 e 19) o valor desse elemento é abaixo do limite de detecção do ICP. Borba, Figueiredo e Cavalcanti (2004) também analisando o teor de As em fontes de águas ressaltam que as concentrações desse metal encontradas nas amostras de água são representativas da ocasião da amostragem e podem sofrer modificações em seus valores, para mais ou para menos, ao longo do tempo. Deschamps *et al.*, (2003) afirmam que a diminuição do teor de As por oxidação associada à adsorção em óxidos pode contribuir efetivamente na redução da concentração de arsênio em águas, o que também pode ter contribuído para a variabilidade desse metal na água do Rio Curu.

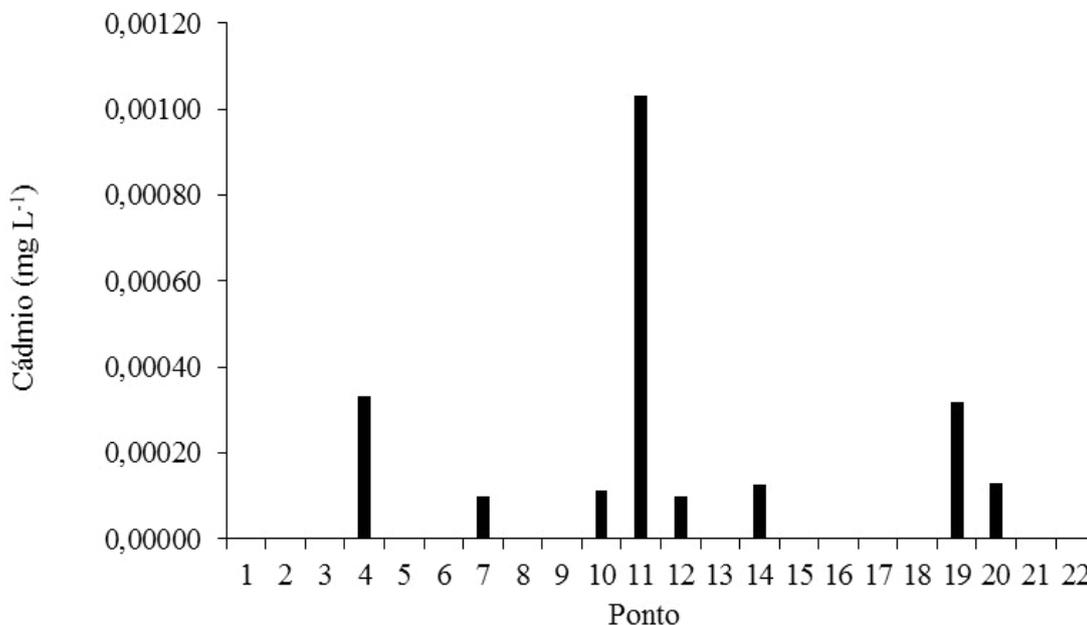
### 6.2.2 Cádmio

A concentração de Cd nas águas do Rio Curu variou entre 0,00010 a 0,00103 mg L<sup>-1</sup>, havendo alguns pontos (1; 2; 3; 5; 6; 8; 9; 13; 15; 16; 17; 18; 21 e 22) que os valores foram abaixo dos limites de detecção do equipamento (Figura 12). Entretanto, em nenhum dos pontos de amostragem da água do rio apresentaram valores acima de 0,005 mg L<sup>-1</sup>, que é o valor máximo de Cd permitido na água para consumo humano, determinado pela portaria do Ministério da Saúde n.º 518/2004

Os pontos 4; 7; 10; 11; 12; 14; 19 e 20 apresentaram as concentrações de Cd iguais ou superiores a valor  $0,0001 \text{ mg L}^{-1}$ , que foi a média encontrada para a concentração desse elemento químico nas águas do Rio Curu. A maior concentração de Cd ( $0,00103 \text{ mg L}^{-1}$ ) na água ocorreu no ponto 11 que representa o encontro do Rio Curu com o Rio Canindé. Esse valor pode ser relacionando com a concentração de cádmio encontrado no solo, pois nos pontos 10 e 12 também foram identificados teores de Cd. Segundo SATARUG *et al* (2011) o cádmio pode ser encontrado no solo em altas concentrações. Diante dessas informações o teor detectado de Cd nos pontos 4 (curtume), 7 (jusante do Rio Curu antes do Açude da Serrota), 14 (montante da cidade de São Luis do Curu); 19 (efluente da criação de camarão) e 20 (montante do cultivo de camarão) são de origem antrópica, pois são pontos em que suas áreas vizinhas são extremamente utilizadas pelo homem. O cádmio é um elemento tóxico e sua biodisponibilidade no ambiente vem se agravando devido aos resíduos de origem antrópica que contêm altas concentrações desse metal nem sempre são descartados de maneira correta e acabam causando a contaminação do ambiente (MARTINELLI *et al.*, 2014).

O local de criação de camarões apresentou o teor de Cd não esperado, pois a concentração de Cd encontrada no efluente que sai dos tanques de despesca dos camarões pode ser considerada um problema para o ambiente embora que ainda esteja em baixos valores, mas esse teor pode estar sendo acumulado nos camarões que depois são consumidos pela população causando biomagnificação (USEPA, 1989). O teor de Cd pode ser bioacumulado no ambiente como também acumular-se em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar (CETESB, 2012).

**Figura 12** - Concentração do elemento químico cádmio na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



### 6.2.3 Cobalto

Os valores encontrados de cobalto nas águas do Rio Curu variaram entre 0,00014 e 0,00112 mg L<sup>-1</sup>, existindo alguns pontos (2; 3; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 18; 21 e 22) que os valores foram abaixo do limite de detecção do equipamento para esse elemento (Figura 13). No entanto, em nenhum dos locais em que foram realizadas a amostragem da água do rio apresentaram valores acima de 0,05 mg L<sup>-1</sup> de Co, que é o limite máximo permitido para fontes de água determinado pela resolução do CONAMA 357.

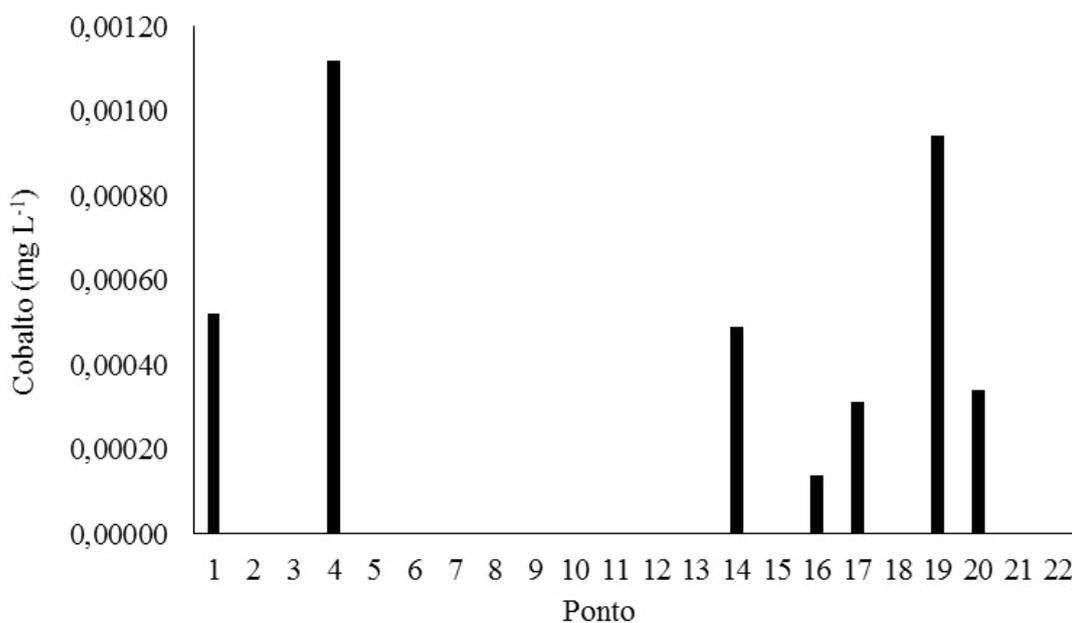
Nos pontos 1; 4; 14; 19 e 20 foi detectado concentrações superiores de Co em relação à média (0,00047 mg L<sup>-1</sup>) encontrada para esse metal nos pontos analisados ao longo do Rio Curu. Na nascente do rio (área com pouca antrópica - ponto 1) foi encontrada a concentração de 0,00052 mg L<sup>-1</sup> de Co, portanto esse teor pode ser relacionado ao material de origem rico nesse metal, que acabou sendo dissolvido e disponibilizado na água do rio.

Já nos pontos 4 (curtume), 14 (montante cidade de São Luis do Curu), 19 (criação de camarão) e 20 (Amontante da criação de camarão) tiveram a origem da concentração de Co relacionada a ação antrópica. O cobalto é um elemento metálico

relativamente escasso na natureza (JACOBS e WOOD, 2003). Pode ser encontrado no ambiente devido a queima de combustíveis fósseis, fertilizantes fosfatados, ligas metálicas, agente de secagem de tintas, utensílios de cozinha, fabricação de pigmento (BARCELOUX, 1999; ATSDR, 1997).

Na criação de camarões foi detectado  $0,00094 \text{ mg L}^{-1}$  de Co, sendo esse valor superior a concentração desse metal em relação aos pontos de coleta de água vizinhos. O efluente que sai dos tanques de despesca transporta resto de ração que se acumula nos viveiros e o material excretado pelos camarões, portanto esses dois materiais são ricos em Co. Segundo BARCELOUX (1999), o cobalto é utilizado na fabricação na alimentação de animais.

**Figura 13** - Concentração do elemento químico cobalto na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

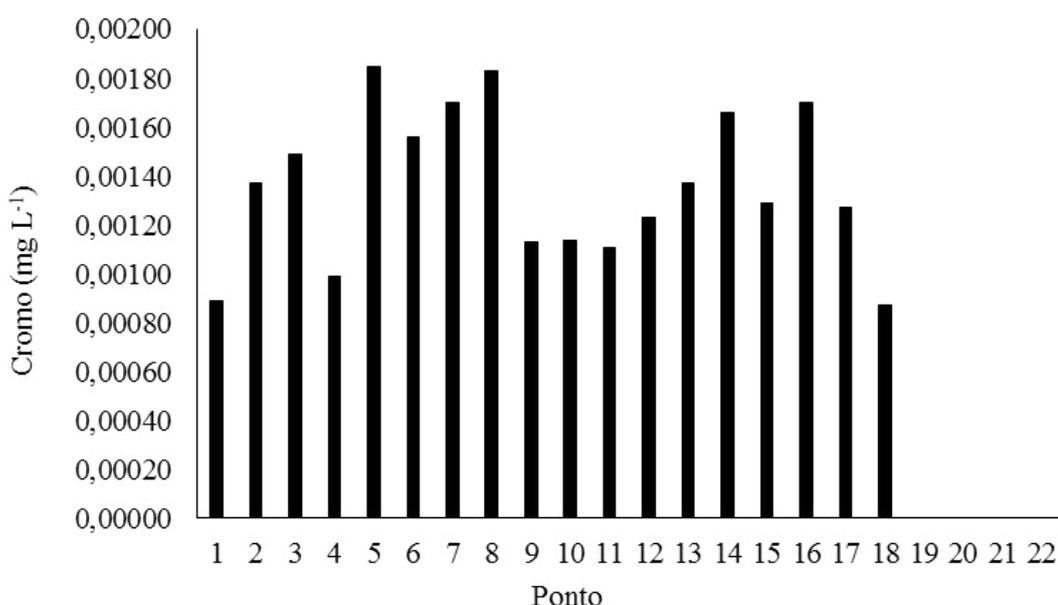


#### 6.2.4 Cromo

O metal pesado cromo foi detectado nas águas do Rio Curu. Entretanto, seus valores variaram entre  $0,00087$  a  $0,00185 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr na água dos pontos de amostragem no rio. Os pontos 19; 20; 21 e 22 apresentaram valores que foram abaixo do limite de detecção do equipamento para esse elemento (Figura 14). No entanto foi detectado que em nenhum dos pontos em que foram realizadas as amostragens da água

do rio apresentaram valores acima de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr, que é o limite máximo permitido de potabilidade da água para uso humano determinado pela portaria do Ministério da Saúde n.º 518/2004.

**Figura 14** - Concentração do elemento químico cromo na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



As concentrações mais elevadas de cromo foram observadas nos pontos 2; 3; 5; 6; 7; 8; 14 e 16 pois a concentração desses pontos foi superior à média ( $0,00136 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr) encontrada para a água do Rio Curu. Diante desses resultados pode se perceber que a água do Rio Curu possui cromo e a variação da sua concentração ao longo do rio pode ser favorecida pelas condições químicas do ambiente. A ocorrência de valores mais elevados de cromo parece estar relacionada aos valores elevados de pH e Eh do ambiente (BERTOLO, MARCOLAN E BOUROTTE, 2009).

Nos pontos 5 (ponte do Rio Boqueirão), 7 (jusante do rio antes do Açude Serrota), 8 (Açude Serrota) e 16 (montante da estação do DNOCS) foi encontrado os valores de cromo que se destacaram em relação aos outros pontos. Os aumentos nos teores de Cr nesses locais de amostragem são relacionados ao manejo dado as áreas ao entorno que causam o aumento da concentração do Cr. Portanto a presença de cromo nas águas pode estar associada à contaminação de origem antrópica (SRIVASTAVA, ANANDAN e GRIPS, 2013). Como pode ser observado no local de amostragem 5, local o qual recebe influência do ponto 4 onde se localiza uma empresa de curtição de

couro, que em seu processo de beneficiamento da matéria prima utiliza substâncias constituídas de cromo que depois são descartadas na água do Rio Curu e são identificadas em seu ponto jusante (ponto 5). A contaminação das águas pela presença de cromo pode estar associada as atividades de indústrias de tratamento de couro (BERTOLO, MARCOLAN E BOUROTTE, 2009).

### 6.2.5 Cobre

A concentração de cobre nas águas do Rio Curu variou de 0,0003 a 0,0064 mg L<sup>-1</sup> (Figura 15). Porém valores de Cu em todos os pontos foi inferior ao limite (2 mg L<sup>-1</sup>) previsto para a potabilidade da água para uso humano determinado pela portaria do Ministério da Saúde n.º 518/2004. Na foz do rio (ponto 22) a concentração do Cu foi inferior ao limite de detectado pelo equipamento.

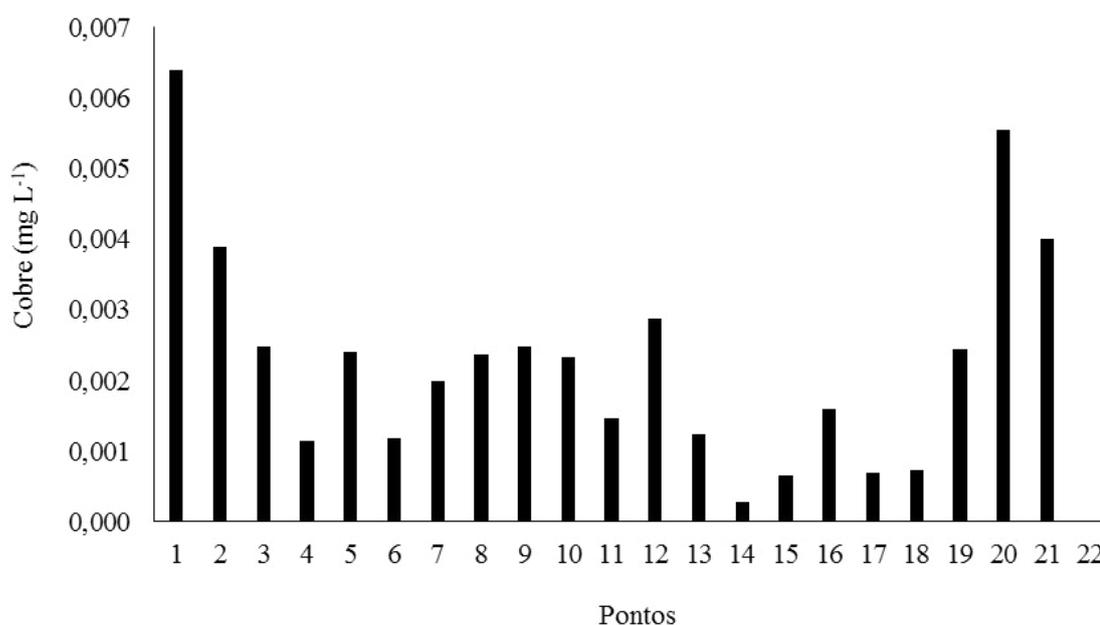
As menores concentrações de Cu foram identificadas nos locais de amostragem 14; 15; 17 e 18. Esses baixos valores podem ser relacionados a baixa contaminação desses locais com o metal Cu visto que no ponto 16 localizado dentro do perímetro irrigado Curu-Pentecoste, onde os agricultores fazem o uso de fertilizantes foi detectado o aumento da concentração desse elemento e no ponto seguinte foi observado novamente a redução do teor do Cu. De acordo Varennes (2003) as perdas de elementos dos solos por lixiviação podem causar riscos de contaminação dos corpos da água.

Já as maiores concentrações do elemento químico Cu foram descobertos nos pontos 1; 2; 3; 5; 8; 9; 12; 19; 20 e 21. No entanto a variação do teor de cobre nesses pontos pode ser relacionada a diferentes fatores, pois o ponto 1 (nascente do rio) onde foi encontrado o maior teor (0,0064 mg L<sup>-1</sup>) de cobre é um local que apresenta pouca ação antrópica então o teor de Cu encontrado nesse ponto é devido o material de origem solubilizado na água do rio. Diante da alta concentração desse elemento no ponto 1 pode ser observado a redução do teor do Cu nos pontos a jusante (2 e 3) onde a concentração é reduzida. Já nos pontos 5; 8; 9; 12; 20 e 21 a concentração de Cu neles pode ser relacionada às características do ambiente, pois o risco de poluição na água é aumentado devido à redução do pH do meio, o que aumenta a mobilidade de cobre e sua biodisponibilidade (KIMBALL *et al.*, 2009).

No efluente da criação de camarões (ponto 19) foi detectado 0,0025 mg L<sup>-1</sup> de Cu, sendo que esse valor é superior à média (0,0023 mg L<sup>-1</sup>) da concentração de cobre para a água do rio. Entretanto quando acontece o lançamento do efluente dos tanques

ocorre o transporte nessa situação de Cu e outros elementos químicos que favorecem o aumento da concentração desses elementos na água, podendo causar a bioacumulação no ambiente.

**Figura 15** - Concentração do elemento químico cobre na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



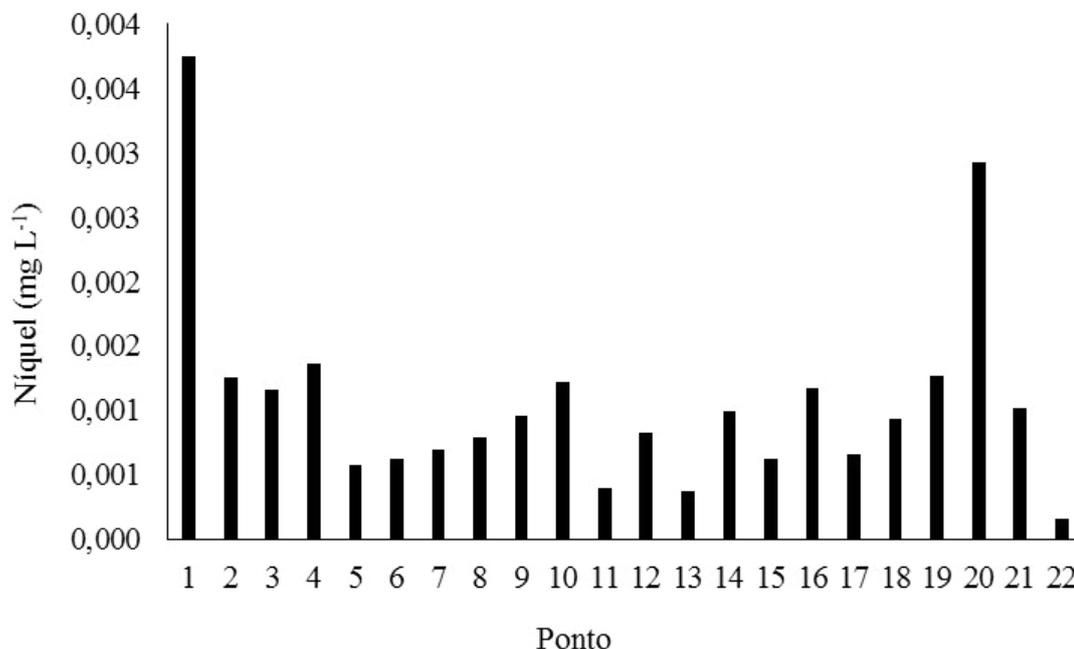
### 6.2.6 Molibdênio

Diante da baixa concentração do molibdênio nas águas do Rio Curu, em nenhum dos pontos de amostragem da água o teor de Mo foi detectado pelo equipamento. O molibdênio é essencial para todos os seres vivos e a sua principal forma encontrada na água é a forma hexavalente do molibdênio. Entretanto a bioconcentração do molibdênio na cadeia alimentar é desprezível (REGOLI *et al*, 2012).

### 6.2.7 Níquel

A concentração do elemento químico níquel nas águas do Rio Curu variou entre 0,0002 a 0,0038 mg L<sup>-1</sup> (Figura 16). Entretanto esses valores encontrados nos pontos de amostragens de água ao longo rio são inferiores a concentração limite de Ni (0,025 mg L<sup>-1</sup>) para as águas determinados pela resolução CONAMA 357.

**Figura 16** - Concentração do elemento químico níquel na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



Nos pontos 1; 2; 3; 4; 10; 16; 19 e 20 foram detectados os maiores valores de Ni nas águas do rio. Entretanto esses valores são superiores à média (0,0011 mg L<sup>-1</sup>) encontrada de Ni para as águas do Rio Curu. O ponto 1 (nascente do rio) apresentou a maior concentração de Ni (0,0038 mg L<sup>-1</sup>) sendo esse valor atribuído ao material de origem do ambiente já que esse ponto sofre pouca ação antrópica. Já nos pontos 2 e 3 pode ser verificado a redução da concentração de Ni na água do rio em virtude que nesses pontos o rio recebe água de outros afluentes o que favorece a diluição da concentração dos elementos químicos na água do rio.

No local de amostragem 4 pode ser verificado o aumento do teor de Ni mesmo com o aumento do volume de água liberado pelo Açude General Sampaio (ponto 3). Portanto o aumento do teor de Ni no ponto 4 é em função do uso das áreas vizinhas com atividades poluidoras (beneficiamento de couro) que liberam contaminantes como o Ni para o ambiente. De acordo com Alam, Corbett e Ptolemy (2008), nas águas superficiais as concentrações de níquel são mais elevadas em locais que recebem descarga de resíduos de níquel originados de fábricas.

Para os outros pontos (10; 16; 19 e 20) que foram detectados valores de Ni superior à média da concentração desse elemento no rio. O valor do Ni é em virtude da atividade antrópica e das características do ambiente, pois esses pontos são próximos de

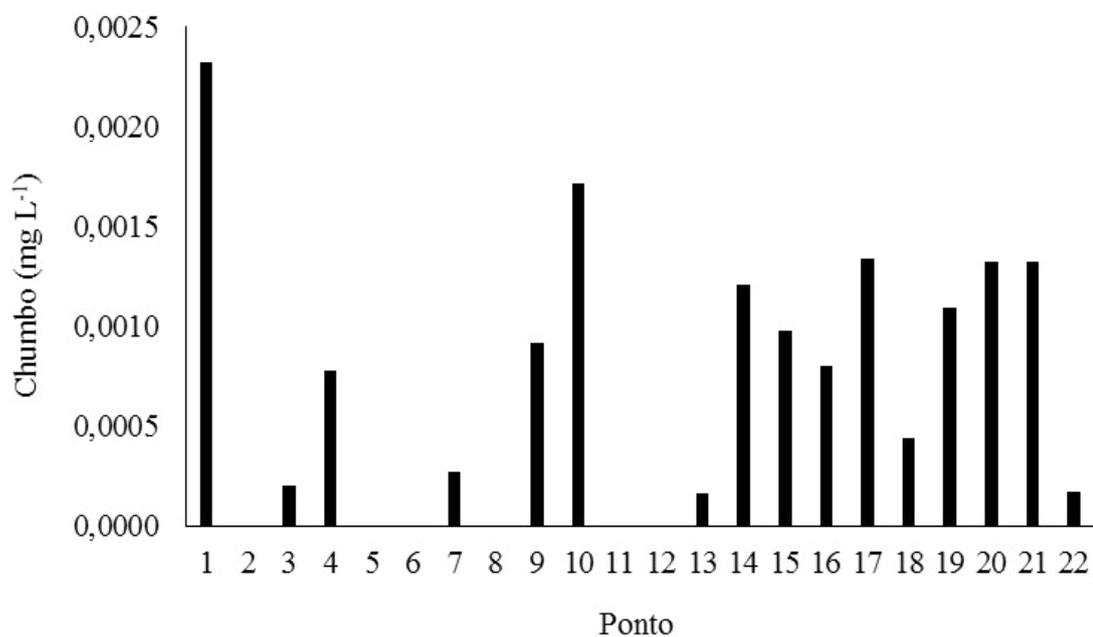
áreas exploradas com agricultura (pontos 10 e 16), criação de camarões e próximas a cidades (pontos 19 e 20). Segundo McIlveen e Negusanti (1994) a atividade antrópica é uma fonte de níquel que podem causar a introdução e acumulação do metal contaminante no ambiente sendo as principais fontes a mineração, uso de fertilizantes, a queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos urbanos.

### **6.2.8 Chumbo**

Os pontos propostos para coleta de amostras de água ao longo do Rio do Curu tiveram uma variação espacial na concentração de chumbo entre 0,0002 a 0,0023 mg L<sup>-1</sup> (Figura 17). Os pontos 2; 5; 6; 11 e 12 apresentaram valores que foram abaixo do limite de detecção do equipamento para esse elemento. Contudo seus valores foram inferiores a concentração (0,01 mg L<sup>-1</sup>) máxima de Pb permitida para a potabilidade da água para uso humano determinado pela portaria do Ministério da Saúde n.º 518/2004. Com os valores encontrados de Pb pode ser observado que os pontos 1; 8; 9; 10; 14; 15; 17; 19; 20 e 21 tiveram a concentração de Pb superior à concentração média (0,0007 mg L<sup>-1</sup>) desse elemento encontrada para as águas amostradas nos pontos ao longo do rio. Entretanto as concentrações de chumbo nesses pontos podem ter várias origens. No ponto 1 onde é localizada a nascente do Rio Curu e possui baixa ação antrópica a origem do Pb é do material de origem. Segundo Who (2008), as concentrações de chumbo dependem das características do solo.

Já para os outros pontos, a concentração de Pb pode ter como fonte a ação antrópica, diante da grande variação no teor do elemento químico entre os pontos amostrados e os pontos serem áreas bastantes exploradas e mal manejadas como pode ser observado nos pontos 9 (Açude Pentecoste). 10; 14; 17 (áreas agrícolas), 15 (próximo de área urbana). O chumbo é um elemento químico que devido suas propriedades pode ser usado na fabricação de baterias, tintas, borracha, plástico e consegue se movimentar com facilidade dentro do ecossistema (GREENE, 1993; BRADBERRY e VALE, 2007).

**Figura 17** - Concentração do elemento químico chumbo na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

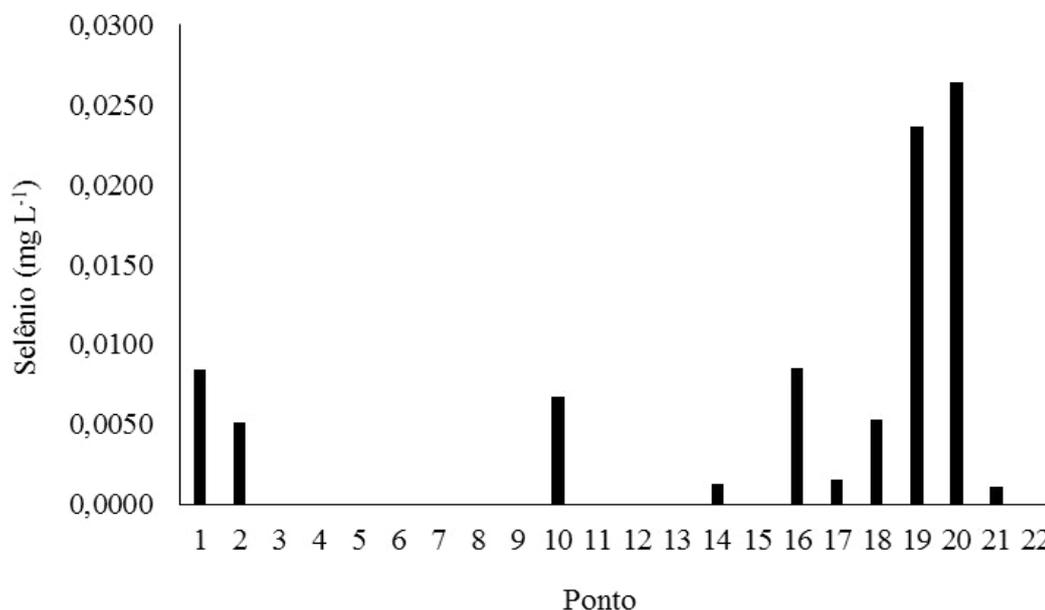


### 6.2.9 Selênio

O elemento químico selênio foi detectado nas águas do Rio Curu, portanto suas concentrações variaram entre 0,0011 e 0,0264 mg L<sup>-1</sup> de Se na água dos pontos de amostragem no rio. Os pontos 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 11; 12; 13; 15 e 22 apresentaram valores que foram abaixo do limite de detecção do equipamento para esse elemento (Figura 18). No entanto, nos pontos 19 e 20 foram detectadas concentrações superiores ao limite máximo permitido (0,01 mg L<sup>-1</sup> de Se) na potabilidade da água para uso humano determinado pela portaria do Ministério da Saúde n.º 518/2004.

Os altos valores de Se encontrados nos pontos 19 e 20 são relacionados à atividade da carcinicultura realizada no ponto 19 e também as características químicas do ambiente. Essa atividade faz uso de produtos químicos e alimentos que possuem o elemento químico Se em sua constituição. Portanto o excesso de Se não aproveitado na criação dos camarões é transportado pelo efluente até as águas do Rio Curu, causando o aumento da concentração do Se, pois analisando os pontos 18 e 20, o ponto 18 antes de receber o efluente do ponto 19 possuía a concentração de 0,0053 mg L<sup>-1</sup> e após receber o efluente no ponto 20 a concentração (0,0264 mg L<sup>-1</sup> de Se) foi superior a quantidade que sai do efluente da criação de camarão (0,0236 mg L<sup>-1</sup> de Se).

**Figura 18** - Concentração do elemento químico selênio na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



Na nascente do Rio Curu (ponto 1) a água amostrada apresentou um valor superior à média (0,0071 mg L<sup>-1</sup>) encontrada para a concentração de Se para as águas do rio. Esse valor pode ser explicado pelas características do material de origem nesse ponto ser rico em Se, já que essa área é um local com pouca ação antrópica. No ponto 16 que representa o perímetro irrigado Curu – Paraipaba, apresentou igualmente ao ponto 1 o valor (0,0085 mg L<sup>-1</sup>) de Se superior à média da concentração de Se nas águas do rio. Entretanto a fonte do Se nessa área é de origem antrópica já que essas áreas são intensamente exploradas por atividades agrícolas. Os compostos de selênio são utilizados na agricultura como compostos bactericidas, fungicidas e herbicidas (BEM, 1981).

### **6.3 Análise de correlação canônica entre a concentração de metais pesados da água e suas características físicas e químicas**

Na análise de correlação canônica realizada para observação da correlação entre as características físicas e químicas e a concentração de metais pesados nas amostras de águas do Rio Curu, o elemento químico molibdênio foi excluído da análise pois seus resultados eram iguais a zero.

Tabela 4, apresenta as correlações e pares canônicos entre características físicas e químicas e as concentrações de metais pesados nas amostras de água estudadas. As correlações canônicas no primeiro par canônico foram altamente significativas (0,01 de probabilidade) pelo teste de qui-quadrado (0,97) e que os grupos considerados não são independentes. (Tabela 4). O conjunto (I) explica o conjunto (II), no primeiro par canônico. O Ni (R= -0,85), Cu (R= -0,78) e Co (R= -0,88) associam-se a oxigênio dissolvido (R= 0,83) e pH (0,77), isto é, aumentam com a seguinte ordem na elevação da quantidade de oxigênio dissolvido e com o pH.

**Tabela 4** - Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (CE, SAL, SDT, pH, Turbidez e LDO) e II (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se) referentes aos 22 pontos do estudo ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

Conjuntos	Atributos	Pares Canônicos			
		1	2	3	4
		Correlações Canônicas			
CI	CE	-0,07	-0,25	0,72	0,39
	SAL	0,17	-0,94	-0,16	0,02
	SDT	0,18	-0,94	-0,18	0,04
	pH	0,77	-0,94	-0,16	0,02
	Turbidez	-0,11	0,74	-0,01	0,23
	LDO	0,83	-0,44	-0,03	0,03
CII	AS	-0,03	0,02	-0,60	0,14
	Cd	0,03	0,04	0,07	-0,56
	Co	-0,88	0,02	-0,01	0,20
	Cr	0,15	0,89	-0,23	0,17
	Cu	-0,78	-0,16	-0,13	-0,47
	Ni	-0,85	-0,07	0,28	-0,07
	Pb	-0,35	-0,35	0,58	0,12
	Se	-0,03	0,05	0,01	-0,18
	R-Canônico	0,97**	0,96ns	0,78ns	0,60ns
	Qui-quadrado	90,42	53,29	21,46	9,89
	GL	56	42	30	20

GL - Grau de liberdade; ns - não significativo respectivamente. (1) Correlações canônicas  $\geq 0,5$  foram consideradas significantes para fins de interpretação.

Os outros pares (2, 3 e 4) não tiveram importância ( $R < 0,5$ ). Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por Alam, Corbett, e Ptolemy (2008); KIMBALL *et al* (2009) e BARCELOUX (1999) que também observaram que os metais pesados níquel, cobre e cobalto podem ter suas concentrações modificadas na água influenciada por variações no pH. De acordo com Violante *et al.*, (2010, o pH exerce influência na

dinâmica dos íons metálicos, sendo estes mais móveis em condições de baixo pH. Já Tomazelli (2003) e Chasin e Pedroso (2003) verificaram que além do pH a concentração de oxigênio dissolvido nos corpos da água interfere na disponibilidade química dos metais pesados. Aguiar, Novaes e Guarino (2002) verificaram que os metais pesados presentes nos efluentes reduzem a autorecuperação das águas, devido ao efeito negativo sobre os micro-organismos. O que causa a redução da decomposição dos materiais orgânicos. Com isso, ocorre o aumento na demanda bioquímica de oxigênio, caracterizando um processo de eutrofização, esse florescimento demasiado acarreta vários problemas ambientais, tais como; redução do teor de oxigênio dissolvido.

#### **6.4 Características do solo na área de estudo**

A análise de granulometria realizada pelo método da pipeta (EMBRAPA, 2011) demonstrou que as amostras de solos da área de estudo apresentaram na maior parte dos pontos o predomínio de partículas de areia, que variam de 69,3% a 98%. O silte representou 0,3% a 15,8% da constituição textural das amostras de solo, enquanto que a argila foi encontrada em baixas concentrações (0,2% a 19,2%) (Tabela 5). Desta forma, a maioria das amostras foram classificadas de acordo com a classificação textural como areia, areia franca e franco arenosa, portanto são solos que possuem baixa concentração de argila em sua constituição. A alta concentração de areia na constituição das amostras é devido aos pontos de coleta serem próximos a margem do rio, área onde sofre grande influência do aumento do nível da água e sofre com o problema do assoreamento dessas áreas devido o desmatamento.

Avaliando as características químicas dos solos, o pH variou entre 4,96 e 8,41, apresentando uma grande variação entre profundidades e nos pontos coletados ao longo da área estudada (Tabela 5). O pH do solo é uma característica de grande importância, pois está relacionado com as principais reações que acontecem no solo, entre elas a disponibilidade dos metais pesados e a decomposição da matéria orgânica do solo (PAVINATO e ROSOLEM 2008; VIOLANTE *et al.*, 2010). As amostras do solo estudadas apresentaram uma grande variação na condutividade elétrica (0,04 a 0,80 dS m<sup>-1</sup>) (Tabela 5). Essa variação é relacionada a concentração dos íons no solo que por ser em áreas próximas ao rio recebem uma grande carga de material coloidal das áreas mais altas causando tanto o acúmulo de íons como também de matéria orgânica (HUA *et al.*, 2011).

**Tabela 5** - Características físicas e químicas: pH, condutividade elétrica (CE), matéria orgânica (M.O., areia, silte argila e classificação textural) do solo nos 22 pontos de coleta ao longo da margem do Rio Curu Ceará, Brasil

Ponto	Profundidade	pH	CE	M.O.	Areia	Silte	Argila	Classificação Textural
	cm		dS m <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----%-----			
1	0 - 5	6,91	0,19	20,0	92,8	4,2	3,0	Areia
	5 - 30	6,80	0,31	37,0	87,8	6,4	5,8	Areia franca
2	0 - 5	6,35	0,17	11,1	83,4	8,2	8,4	Areia franca
	5 - 30	6,98	0,04	20,8	75,9	13,3	10,8	Areia franca
3	0 - 5	6,48	0,10	9,6	88,2	7,8	4,0	Areia
	5 - 30	5,98	0,13	28,7	85,3	8,9	5,8	Areia
4	0 - 5	5,24	0,10	14,3	92,9	5,7	1,4	Areia
	5 - 30	6,25	0,20	10,3	86,0	8,6	5,4	Areia
5	0 - 5	6,11	0,11	15,9	95,7	3,5	0,8	Areia
	5 - 30	6,38	0,14	14,2	97,0	1,5	1,5	Areia
6	0 - 5	7,30	0,41	14,2	71,2	5,8	23,0	Franco arenosa
	5 - 30	5,00	0,18	17,0	79,3	2,3	18,4	Franco arenosa
7	0 - 5	7,62	0,12	15,9	77,6	8,2	14,2	Areia franca
	5 - 30	5,79	0,37	33,9	74,3	7,1	18,6	Franco arenosa
8	0 - 5	7,46	0,19	16,8	96,4	1,2	2,4	Areia
	5 - 30	7,10	0,30	31,5	90,3	6,7	3,0	Areia
9	0 - 5	6,33	0,28	5,4	90,3	8,9	0,8	Areia
	5 - 30	4,96	0,12	20,1	85,7	9,5	4,8	Areia
10	0 - 5	8,06	0,31	27,3	94,7	3,5	1,8	Areia
	5 - 30	6,89	0,28	34,5	98,0	0,6	1,4	Areia
11	0 - 5	7,61	0,12	8,7	83,0	3,4	13,6	Areia franca
	5 - 30	6,70	0,30	10,3	77,1	9,9	13,0	Areia franca
12	0 - 5	8,41	0,41	32,2	94,5	3,9	1,6	Areia
	5 - 30	5,42	0,14	24,2	97,3	1,1	1,6	Areia
13	0 - 5	6,91	0,10	4,7	89,7	1,1	9,2	Areia
	5 - 30	6,05	0,61	14,2	80,0	8,0	12,0	Areia franca
14	0 - 5	7,05	0,35	12,9	86,9	2,5	10,6	Areia franca
	5 - 30	7,86	0,35	13,9	91,9	7,5	0,6	Areia
15	0 - 5	7,10	0,06	3,2	89,1	7,9	3,0	Areia
	5 - 30	7,23	0,14	8,4	82,2	5,6	12,2	Areia franca
16	0 - 5	4,96	0,65	12,9	88,4	8,2	3,4	Areia
	5 - 30	6,94	0,08	7,7	83,3	9,9	6,8	Areia franca
17	0 - 5	7,46	0,32	4,6	94,4	1,8	3,8	Areia
	5 - 30	6,92	0,10	12,6	95,8	0,4	3,8	Areia
18	0 - 5	6,64	0,12	7,0	95,0	1,0	4,0	Areia
	5 - 30	6,69	0,14	18,9	97,7	0,3	2,0	Areia
19	0 - 5	7,33	0,30	5,9	79,9	1,9	18,2	Franco arenosa
	5 - 30	5,58	0,07	2,1	73,1	7,7	19,2	Franco arenosa
20	0 - 5	6,86	0,80	5,7	81,8	5,8	12,4	Areia franca
	5 - 30	6,76	0,07	5,4	94,7	2,5	2,8	Areia
21	0 - 5	7,04	0,08	3,8	92,4	6,6	1,0	Areia
	5 - 30	5,88	0,07	4,6	94,2	2,4	3,4	Areia
22	0 - 5	7,20	0,04	21,0	92,4	4,0	3,6	Areia
	5 - 30	5,30	0,07	16,1	90,3	5,9	3,8	Areia

A quantidade de matéria orgânica encontrada nas amostras analisadas variou em profundidade e nos diferentes pontos de coleta de amostras (2,1 a 40,8 g kg<sup>-1</sup>) (Tabela 5). Foi observado que em uma grande quantidade de pontos, onde foram coletadas as amostras, ocorreu o maior acúmulo de matéria orgânica na profundidade de 5 – 30 cm, em relação a profundidade das amostras de 0 – 5 cm. Esse acúmulo pode ser relacionado as áreas próximas as margens dos rios serem áreas ricas em sedimentos que vão se acumulando próximas ou no fundo dos rios com o tempo.

### **6.5 Análise de correlação canônica entre características físicas e químicas e metais pesados dos solos**

A tabela 6, apresenta as correlações e pares canônicos entre características físicas e químicas e a concentração de metais pesados das amostras de solos estudadas. As correlações canônicas no primeiro par canônico foram altamente significativas (0,01 de probabilidade) pelo teste de qui-quadrado (0,97) e que os grupos considerados não são independentes. (Tabela 3). O conjunto (I) explica o conjunto (II), no primeiro par canônico. O Pb (R=0,91), Cr (R=0,90), Cu (R=0,82), Co (R=0,78) e Ni (R=0,79) associam-se a argila (0,91), M.O., (0,84), silte (0,82), pH (0,79) e areia (0,74), isto é, aumentam com a seguinte ordem na elevação dos teores de argila, M.O., silte, pH e areia.

Os outros pares (2, 3 e 4) não tiveram importância (R < 0,5). Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por Payê *et al.* (2012) e Cunha *et al.*, (2014) que também observaram que os teores dos metais pesados, pode variar no solo devido a textura e M.O. do solo, já que esses possuem uma grande influência sobre a CTC do solo que proporciona uma maior retenção do metal no solo. Por outro lado, o pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos, sendo estes mais móveis em condições de baixo pH (VIOLANTE *et al.*, 2010).

**Tabela 6** - Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (pH, CE, M.O., areia, silte e argila) e II (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se) referentes aos 22 pontos do estudo ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

Conjuntos	Atributos	Pares Canônicos			
		1	2	3	4
		Correlações Canônicas			
CI	pH	0,79	-0,43	-0,14	0,07
	CE	0,27	0,52	0,30	-0,25
	M.O.	0,84	-0,07	-0,28	0,38
	Areia	0,75	-0,24	-0,25	0,16
	Silte	0,82	-0,10	-0,48	-0,25
	Argila	0,91	-0,11	0,28	-0,12
CII	As	0,26	0,02	-0,29	-0,25
	Cd	0,13	0,33	-0,16	-0,37
	Co	0,78	0,03	-0,21	0,12
	Cr	0,90	-0,05	-0,41	0,08
	Cu	0,82	-0,07	-0,26	0,02
	Mo	0,06	0,07	-0,24	0,14
	Ni	0,79	0,00	-0,27	0,12
	Pb	0,91	0,15	-0,09	-0,07
	Se	0,16	0,38	-0,20	-0,28
	R-Canônico	0,97**	0,65n.s.	0,69n.s.	0,48n.s.
	Qui-quadrado	163,66	68,00	39,24	17,42
	GL	60	45	32	12

GL - Grau de liberdade; ns - não significativo respectivamente. (1) Correlações canônicas  $\geq 0,5$  foram consideradas significantes para fins de interpretação.

### 6.6 Levantamento da concentração dos metais pesados no solo

As amostras de solo analisadas apresentaram uma baixa concentração dos metais pesados arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), e molibdênio (Mo) entre os pontos coletados. O Cd e Mo foram os metais que foram encontrados em menores concentrações sendo em alguns pontos a concentração abaixo do nível de detecção do equipamento. Já os metais pesados níquel (Ni), chumbo (Pb) e o selênio (Se) foram encontrados em alguns pontos de amostragem com valores superiores aos valores de referência de qualidade adotados para os solos (CETESB, 2014).

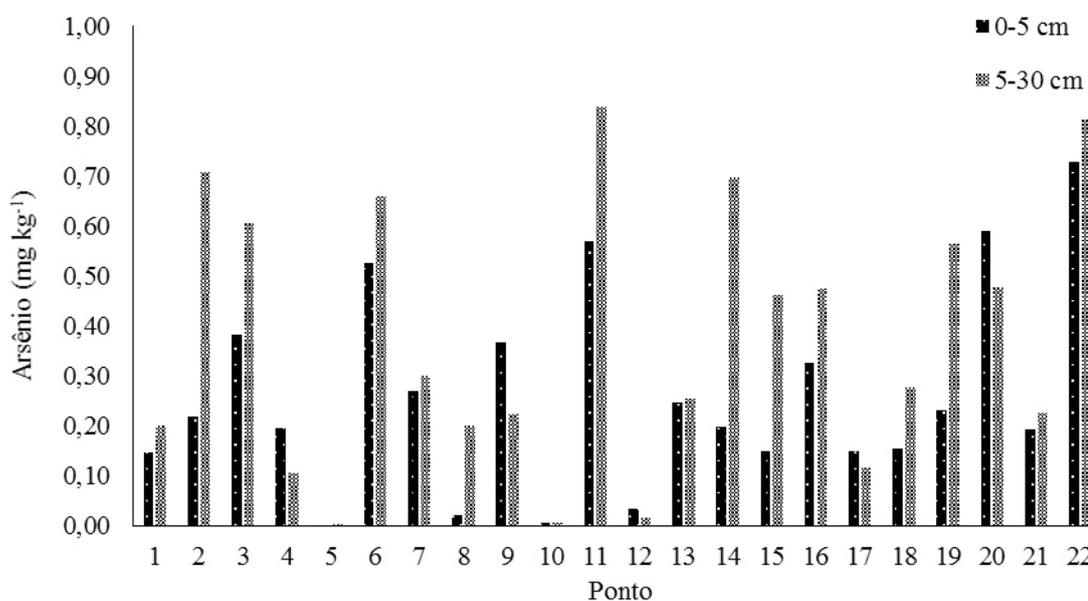
O comportamento dos metais estudados ocorreu de forma diferenciada ao longo dos pontos coletados, tendo em vista as relações de cada metal pesado com as características químicas e físicas do solo, bem como a competição entre estes metais pelos sítios de adsorção dos solos.

### 6.6.1 Arsênio

O arsênio foi um dos elementos que se apresentaram com baixos teores ao longo das margens do Rio Curu e teve sua concentração muito variada entre os diferentes pontos de amostragem e profundidade de coleta (0,01 a 0,71 mg kg<sup>-1</sup>), sendo em alguns pontos o teor desse elemento foi inferior ao limite de detecção do aparelho ICP-OES utilizado na análise (Figura 19). Segundo a CETESB (2014), todos os pontos de amostragem ao longo do rio apresentaram teores muito baixo do valor de referência (3,5 mg kg<sup>-1</sup>) de qualidade do solo para o elemento químico As.

A baixa concentração de As nos pontos de amostragem está relacionada a pouca exposição dessas áreas a atividades antrópicas que façam uso desse elemento químico e a mineralogia dos solos analisados que é pobre nesse elemento, já que para a maioria dos solos encontrados no mundo o teor médio de As é entre 5 a 10 mg kg<sup>-1</sup> (SEMEDLEY e KINNBURG, 2002).

**Figura 19** - Teores do elemento químico arsênio (As) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

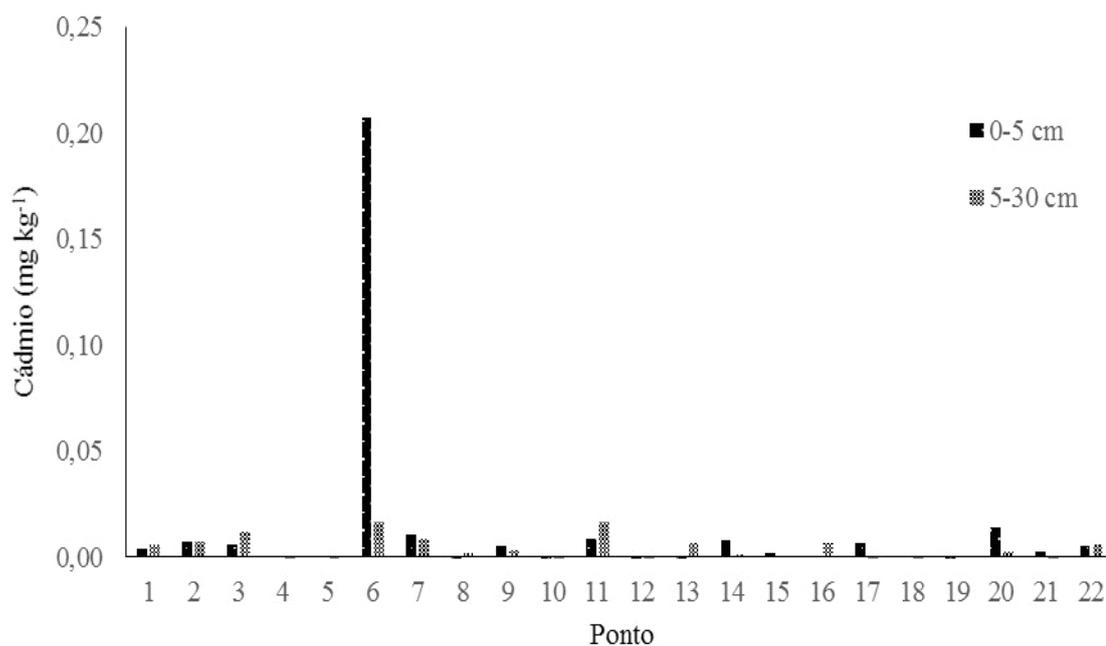


### 6.6.2 Cádmio

O cádmio foi o elemento que apresentou os menores teores dentre os metais pesados estudados ( $0,01$  a  $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sendo que em alguns os teores foram inferiores aos limites de detecção do ICP OES utilizado na análise (Figura 20). O valor de referência para a qualidade do solo indicados pela CETESB (2014) para o cádmio ( $<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), foi superior ao teor do encontrado nos pontos amostrados, determinando, que o solo é não possui contaminação por cádmio.

A pequena concentração de cádmio nas amostras pode ser relacionada ao manejo dadas as áreas próximas, as quais apresentam uma baixa taxa de contaminação com esse metal e também a constituição dos solos das amostras estudadas, que apresentaram uma grande quantidade de areia o que favorece uma baixa CTC, fator determinante para retenção do cádmio no solo (Silveira et al., 2008), como pode ser observado na profundidade  $0 - 5 \text{ cm}$  do ponto 6 em que foram encontrados os maiores teores de argila (23%) e cádmio ( $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ) entre as amostras estudadas.

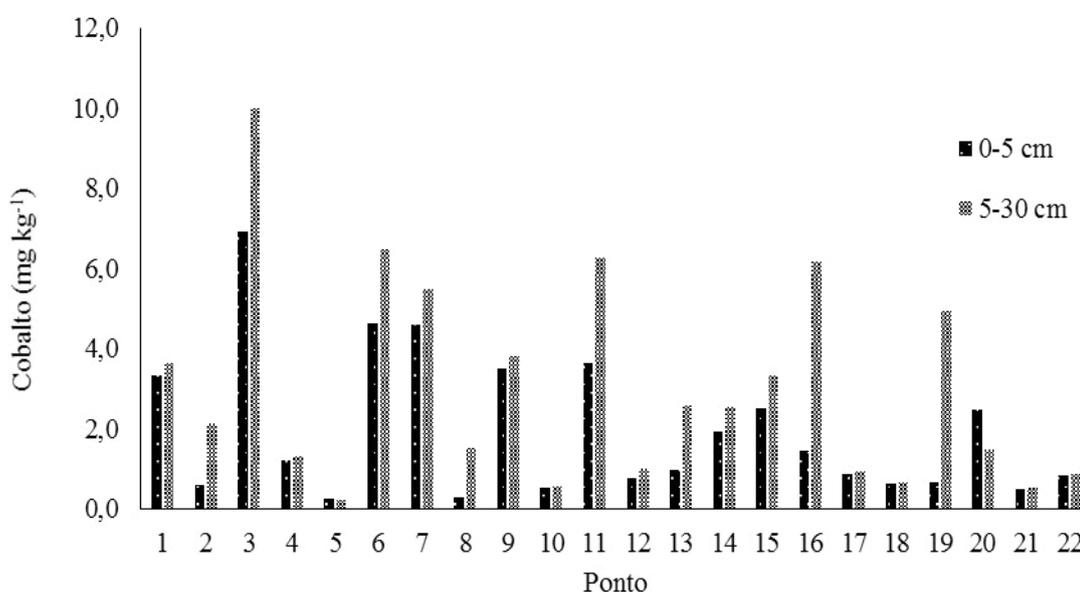
**Figura 20** - Teores do elemento químico cádmio (Cd) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de  $0 - 5 \text{ cm}$  e  $5 - 30 \text{ cm}$  em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



### 6.6.3 Cobalto

O cobalto apresentou teores bastante variados em profundidade e nos diferentes pontos amostrados (0,23 a 10,0 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 21). Todos os pontos de amostragem ao longo do rio apresentaram teores abaixo do valor de referência de qualidade do solo para o elemento químico (13,0 mg kg<sup>-1</sup>) determinados pela CETESB (2014). Analisando a concentração do Co em profundidade foi observado uma maior concentração desse elemento na profundidade 5 – 30 cm em todos os pontos estudados. Esse comportamento demonstra que a fonte do teor de Co encontrado nos pontos estudados é do material de origem, de maneira que se fosse de origem antrópica o teor seria maior na profundidade 0 – 5 cm, uma vez que o elemento possui baixa mobilidade no solo (SELIMAN *et al.*, 2010).

**Figura 21** - Teores do elemento químico cobalto (Co) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

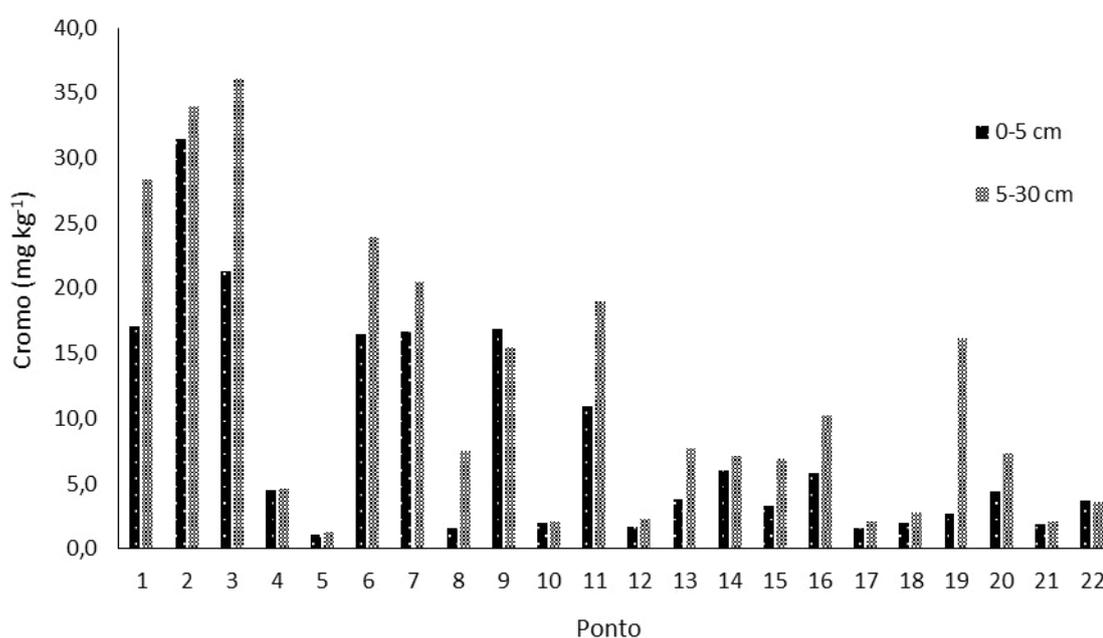


### 6.6.4 Cromo

O cromo apresentou concentrações diferentes entre os diferentes pontos estudados (1,1 a 36,1 mg kg<sup>-1</sup>). Todos os pontos de amostragem ao longo do rio apresentaram teores abaixo do valor de referência de qualidade do solo para esse

elemento químico ( $40,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) determinados pela CETESB (2014). Na figura 22 pode ser observado que o Cr teve um comportamento semelhante ao do elemento Co, isso pode ser explicado devido o Cr se ligar fortemente aos solos através de mecanismos de adsorção interna, ou seja, ligações fortes que limitam a sua movimentação no solo (ARAÚJO *et al.*, 2002).

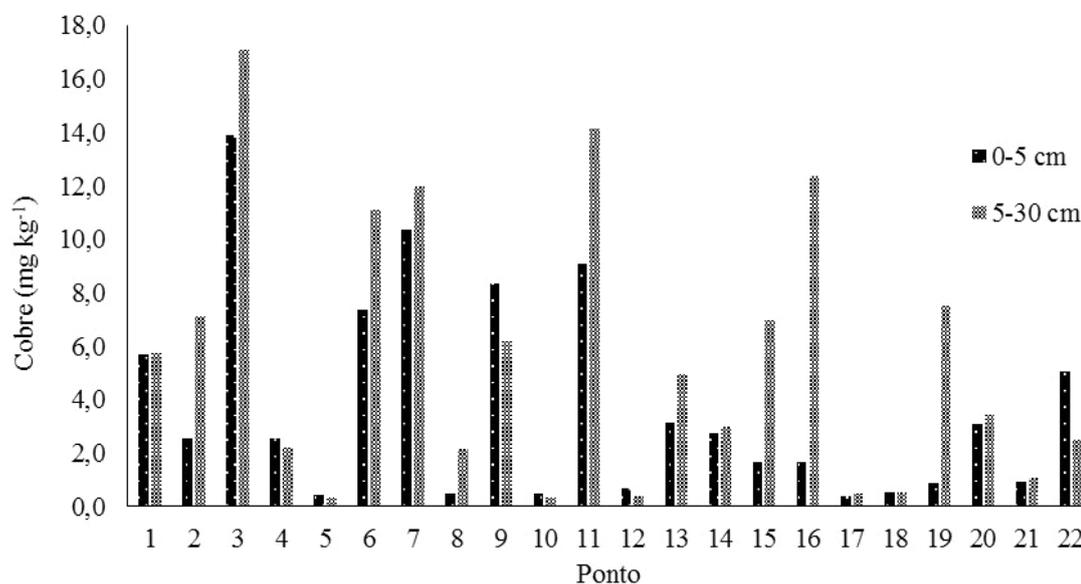
**Figura 22** - Teores do elemento químico cromo (Cr) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



### 6.6.5 Cobre

O cobre apresentou concentrações entre  $0,3$  a  $17,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , nas diferentes em profundidades e nos diferentes pontos estudados (Figura 23), sendo esses, abaixo do valor de referência de qualidade do solo ( $35,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para esse elemento químico (CETESB, 2014). Semelhante aos elementos Co e do Cr que apresentam baixa mobilidade no solo o Cu também apresentou uma alta variação entre as profundidades essa variação pode ser relacionada a concentração com o teor de MO no solo, já que esse elemento apresenta alta afinidade com a matéria orgânica, sendo preso em formas pouco móveis no solo ou formar complexos solúveis, quando ligado à matéria orgânica de elevada solubilidade (SILVEIRA *et al.*, 2008).

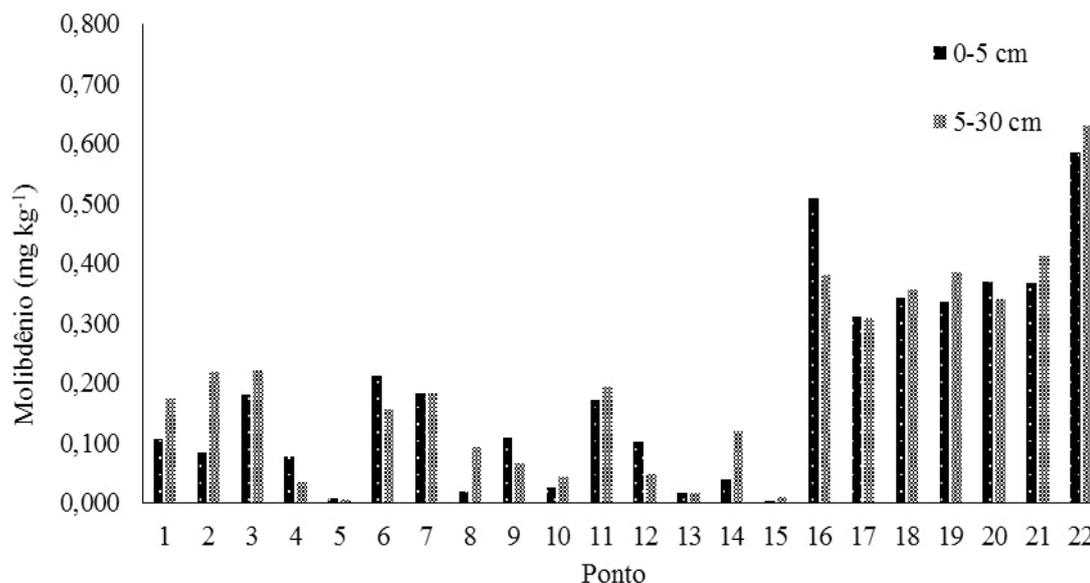
**Figura 23** - Teores do elemento químico cobre (Cu) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



#### 6.6.6 Molibdênio

O Molibdênio apresentou concentrações que variaram entre 0,004 a 0,629 mg kg<sup>-1</sup>. Em relação ao valor de referência de qualidade do solo (<4,0 mg kg<sup>-1</sup>) para esse elemento químico o Mo apresentou concentrações muito baixas (CETESB, 2014) (Figura 24). Esse comportamento pode ser relacionado à baixa concentração de Mo no material de origem (WICHARD *et al.* 2009), e ao baixo uso de Mo em atividades antrópicas como pode ser observado nos pontos 1 ao 15. Já nos pontos 16 ao 22 pode ser observado um aumento na concentração do Mo, devido a atividades antrópicas que, juntamente com o pH do solo, faz com que ocorra uma maior mobilidade do elemento químico, já que sua disponibilidade aumenta com o pH do solo (WICHARD *et al.* 2009).

**Figura 24** - Teores do elemento químico molibdênio (Mo) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



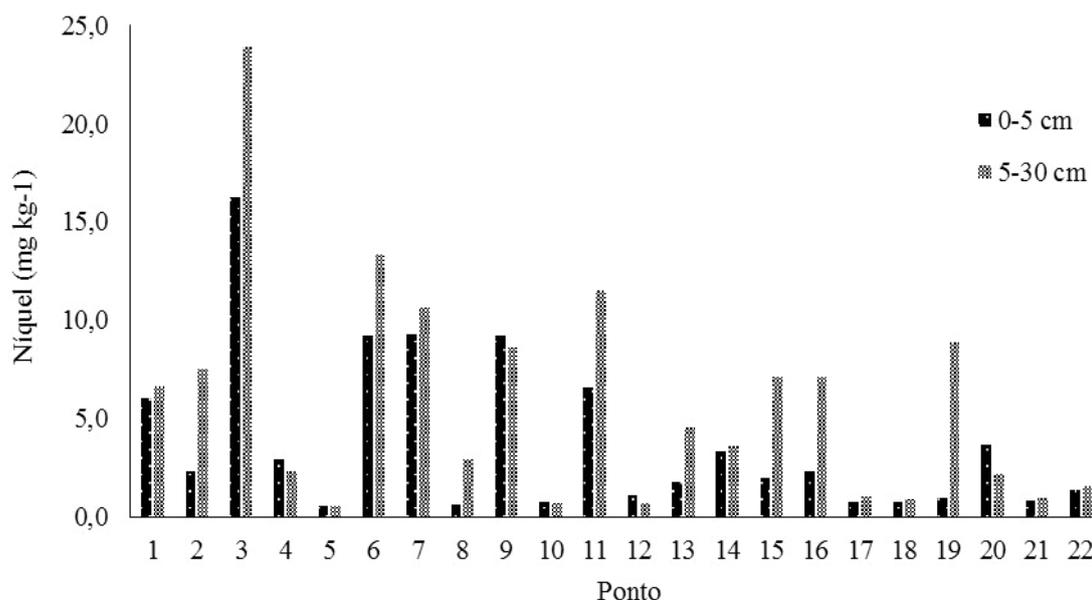
#### 6.6.7 Níquel

O níquel teve concentrações entre 0,5 a 23,9 mg kg<sup>-1</sup>, sendo variada entre as profundidades e os pontos coletados (Figura 25). Tendo seu comportamento diferente dos outros pontos estudados, o ponto 3 apresentou nas profundidades 0 -5 cm e 5 - 30 cm, e no ponto 6 na profundidade 5 - 30 cm valores superiores (16,3; 23,9 e 13,3 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente) ao valor de referência de qualidade do solo (13 mg kg<sup>-1</sup>) para o elemento químico o Ni (CETESB, 2014). Os valores de referência da CETESB (2014), demonstram que essas áreas estão contaminadas e que recebem cargas de esgotos das populações vizinhas. Segundo Revoredo (2006), lodos de esgoto obtidos em regiões metropolitanas possuem elevado teor do metal Ni.

O aumento na concentração é relacionado a ação antrópica, já que são locais que são intensamente usados pela população. No ponto 3 conhecido como Balneário do Açude General Sampaio é uma área de lazer da população e o ponto 6 (área a montante da passagem molhada do Rio Curu em Apunhães) que além de ser uma área de lazer, a população lava roupas e recebe parte do esgoto da cidade. Também pode ser observado que na maioria dos pontos estudados o Ni teve um menor acúmulo, de 0 - 5 cm em relação a 5 -30 cm de profundidade. Isso pode ser explicado devido ao baixo poder de

competição do Ni pelos sítios de adsorção com os outros metais, o que causa a sua lixiviação no solo (OORTS *et. al.*, 2007).

**Figura 25** - Teores do elemento químico níquel (Ni) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



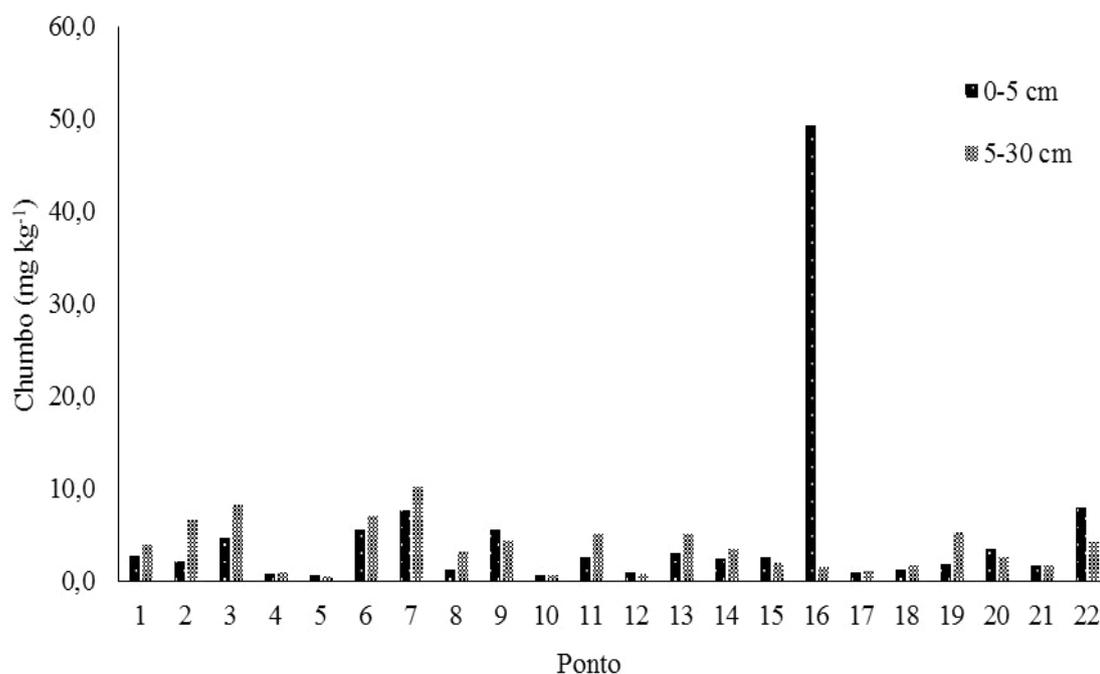
### 6.6.8 Chumbo

O chumbo foi o metal que apresentou a maior concentração (49,36 mg kg<sup>-1</sup>) entre todos os metais analisados (Figura 26). Sua concentração variou de 0,50 a 49,36 mg kg<sup>-1</sup> entre as profundidades e pontos estudados. De acordo com os valores orientadores para solo da CETESB (2014), o único ponto que apresentou concentração superior ao valor de referência de qualidade do solo (17 mg kg<sup>-1</sup>) foi na profundidade de 0 – 5 cm do ponto 16. Segundo He *et al.* (2005), a presença de metais pesados e elementos tóxicos no solo devido a materiais de origem ou fontes pontuais, ocorrem em áreas limitada e é de fácil identificação. Como foi observado no ponto 16, que existe uma grande concentração, que pode ser relacionada a atividade antrópica já que a concentração é na camada superficial e também é um ponto onde existe intenso uso pela comunidade local.

A grande concentração do Pb na camada superficial pode ser relacionada com o pH ácido encontrado no ponto 16 (4,96) e a grande capacidade que o Pb tem em ser

retido no solo através ligações estáveis, o que reduz sua mobilidade e lixiviação no perfil do solo (HE *et al.* 2005).

**Figura 26** - Teores do elemento químico chumbo (Pb) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



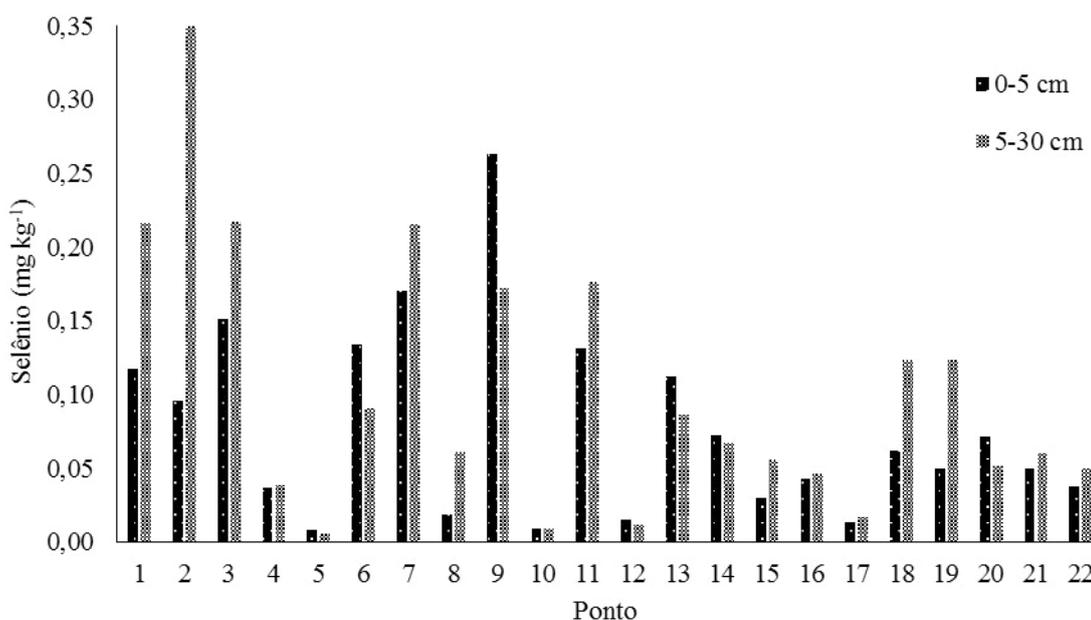
### 6.6.9 Selênio

O selênio apresentou variação na sua concentração entre 0,01 e 0,35 mg kg<sup>-1</sup>, nas profundidades e nos pontos coletados (Figura 27). Comparando esses valores com os valores orientadores para solos da CETESB (2014), pode se observar que o ponto 2 na profundidade 5 – 30 cm e o ponto 9 na profundidade 0 – 5 cm tiveram a concentração de Se (0,35 e 0,26 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) superior aos valores de referência de qualidade do solo (0,25 mg kg<sup>-1</sup>).

A concentração do Se no ponto 2 pode ser relacionado ao material de origem da área, já que o local onde foi coletada a amostra de solo é uma área de pouco uso antrópico e a concentração desse elemento está dentro dos limites determinados na literatura, para solos de diferentes regiões do globo (<0,05 a 2,14 mg kg<sup>-1</sup>) (KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 2001). No ponto 9 a concentração de Se pode ser relacionada a ação antrópica já que a maior concentração foi encontrada na camada 0 - 5 e essa é uma área de intensa urbanização e suas áreas vizinhas são utilizadas com agricultura

intensiva que recebem grandes cargas de fertilizantes e defensivos químicos que são fontes de Se (HE et al., 2005).

**Figura 27** - Teores do elemento químico selênio (Se) nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil



### 6.7 Levantamento da composição PFLA microbiana

A concentração de PFLA extraído de micro-organismos do solo ficou entre 887,8 e 6786,3 nmol g<sup>-1</sup> solo (Tabela 7). Comparando a concentração de PFLA encontrada nos solos dos diferentes pontos analisados ao longo do Rio Curu, foi observado que os pontos 3; 5; 6; 7; 9; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; e 22 apresentaram valores superiores a média (1882,8 nmol g<sup>-1</sup>) encontrada para a concentração de PFLA dos solos do Rio Curu. Diante disso os resultados indicam uma grande variação na concentração espacial da PFLA nos solos. Entretanto, observando a distribuição do PFLA nas diferentes profundidade (0 – 5 cm e 5 – 30 cm) também foi encontrada variação do PFLA na profundidade no solo, porém entre os pontos analisados houve uma maior concentração de PFLA na profundidade de 0 – 5 cm. Esse resultado pode ser relacionado com o maior acúmulo de material orgânico em diferentes estados de decomposição próximo a superfície do solo, de maneira que, com a maior disponibilidade de alimentos ocorre o aumento das comunidades microbianas nessas condições.

**Tabela 7** - Concentração PLFA (nmol g<sup>-1</sup>) dos 22 dos pontos de coleta ao longo da margem do Rio Curu Ceará, Brasil

Ponto	Profundidade Cm	Total	Gram +	Gram -	Actinobactérias	Fungos
		nmol g <sup>-1</sup>				
1	0 – 5	1304,0 j	438,5	708,0	90,3	67,2
	5 – 30	1304,0 j	438,5	708,0	90,3	67,2
2	0 – 5	1304,0 j	438,5	708,0	90,3	67,2
	5 – 30	1304,0 j	438,5	708,0	90,3	67,2
3	0 – 5	887,8 n	316,8	478,2	50,7	42,2
	5 – 30	1902,6 h	688,2	891,6	225,3	97,5
4	0 – 5	1134,7l	300,2	637,4	108,3	88,8
	5 – 30	1104,4 m	325,6	636,9	72,5	69,4
5	0 – 5	1228,2 l	326,4	764,6	70,6	66,6
	5 - 30	2414,8 f	548,5	1746,0	120,3	0,0
6	0 – 5	1292,6 j	412,3	684,6	129,0	66,8
	5 - 30	2047,9 h	719,2	890,0	311,1	127,6
7	0 – 5	2047,9 h	719,2	890,0	311,1	127,6
	5 - 30	1369,7 j	534,4	562,7	198,1	74,5
8	0 – 5	917,6 n	215,9	590,3	66,6	44,8
	5 - 30	1353,9 j	439,1	753,7	93,4	67,7
9	0 – 5	3244,7 d	1043,7	1512,4	405,4	283,1
	5 - 30	3261,3d	1099,8	1596,6	342,1	222,8
10	0 – 5	1720,6 i	453,1	1106,9	92,1	68,4
	5 - 30	1460,7 j	388,2	1003,1	69,4	0,0
11	0 – 5	1694,9 i	584,5	830,0	192,1	88,3
	5 - 30	1185,2 l	436,7	612,0	85,9	50,7
12	0 – 5	1250,7 l	366,2	763,1	70,6	50,7
	5 - 30	1250,7 l	366,2	763,1	70,6	50,7
13	0 – 5	1197,0 l	424,2	671,2	68,5	33,1
	5 - 30	1333,8 j	427,7	746,2	108,5	51,4
14	0 – 5	6786,3 a	3223,7	3450,5	69,9	42,2
	5 - 30	1899,1 i	930,3	949,5	0,0	19,3
15	0 – 5	1269,2 l	521,0	708,5	0,0	39,7
	5 - 30	2374,0 f	772,2	1355,9	151,1	94,8
16	0 – 5	2369,9 f	563,6	1523,5	158,3	124,6
	5 - 30	2369,9 f	563,6	1523,5	158,3	124,6
17	0 – 5	2207,6 g	574,4	1371,1	130,3	131,8
	5 - 30	1252,8 l	422,4	692,6	95,1	42,7
18	0 – 5	1895,1 h	555,3	1216,3	93,0	30,5
	5 - 30	1895,1 h	555,3	1216,3	93,0	30,5
19	0 – 5	2807,1 e	894,8	1548,5	252,9	110,9
	5 - 30	1263,3 l	377,5	798,2	65,0	22,6
20	0 – 5	3705,4 c	1282,0	2003,5	285,4	134,4
	5 - 30	2538,7 f	839,8	1360,7	199,8	138,4
21	0 – 5	1025,7 m	431,0	528,9	65,9	0,0
	5 - 30	1273,2 l	321,0	890,1	37,0	25,0
22	0 – 5	3715,2 b	1241,4	2219,8	133,0	121,0
	5 - 30	1676,2 i	567,2	888,2	169,6	51,2

\*Os valores dentro de uma coluna com a mesma letra não são significativamente diferentes ( $P \leq 0,01$ ).

O ponto 14 na profundidade de 0 – 5 cm, localizado na jusante da cidade de São Luis do Curu obteve a maior concentração total de PFLA (6786,3 nmol g<sup>-1</sup>) em relação aos outros pontos analisados. Já o ponto 3 na profundidade de 0 – 5 cm, localizado no balneário do açude General Sampaio, apresentou a menor concentração total de PFLA (887,8 nmol g<sup>-1</sup>) em relação aos outros pontos analisados. No ponto 14, onde foi encontrado a maior concentração de PFLA total, é uma área próxima à cidade, mas com o solo recoberto por uma vegetação secundária e no ponto 3 é uma área de intensa ação antrópica, sem vegetação e visível aparência de ser uma área compactada. Essa variação entre o uso e ocupação dessas áreas demonstra a sensibilidade na estrutura da comunidade microbiana à ação antrópica e que a técnica do PLFA do solo identifica as variações que as alterações fisiológicas na comunidade microbiana em resposta a algum fator de estresse do meio (FERNANDES *et al.*, 2010).

No ponto 9, localizado no Açude Pentecoste, também apresentou uma grande concentração de PFLA nos solos em relação aos outros pontos analisados. Nesse ponto ocorre uma baixa variação da concentração de micro-organismos entre as profundidades 0 – 5 cm (3244,6 nmol g<sup>-1</sup>) e 5 – 30 cm (3261,3). Essa concentração de PFLA pode ser relacionada às características do ambiente serem favoráveis, pois a área amostrada é próxima a um local úmido e que recebe constantemente sedimentos das áreas vizinhas e com uma baixa movimentação das águas, o que auxilia a acumulação de materiais orgânicos em diferentes profundidades.

O local de amostragem 22, localizado na área próxima a foz do rio, também apresentou uma grande concentração de micro-organismos (PFLA = 3715,2 nmol g<sup>-1</sup>) na sua camada superficial (0 – 5 cm) em relação aos pontos de amostragem próximos. Esse aumento pode ser relacionado a concentração de sedimentos que são transportados das áreas mais altas do rio para as áreas baixas e além desses sedimentos que são acumulados próximos a foz acontece acumulação de outros materiais entre eles restos dos peixes que são tratados pelos pescadores com água do rio. O fluxo das marés também interfere na concentração dos micro-organismos no solo, como pode ser observado na diferença de concentração de PFLA nas profundidades do ponto 22. O fluxo da movimentação da água do mar sobre a região da foz causa o arraste da camada superficial, propiciando para que não ocorra o acúmulo de materiais nas camadas inferiores (5-30 cm).

De acordo com os PFLA marcadores que foram utilizados para indicar os grupos microbianos específicos pode ser observado que o grupo das bactérias gram + e gram -

foram os que mais variação com uso e do manejo dado aos pontos 3 e 14 (Tabela 8). O perfil de PLFA fornece uma avaliação quantitativa dos vários grupos dentro da comunidade microbiana do solo (VIANA *et al.*, 2011; WHITE, 1983).

### **6.8 Correlação canônica entre metais pesados e micro-organismos do solo**

A tabela 8 indica que houve correlações canônicas significativas ( $R = 0,8$ ;  $P \leq 5\%$ ), para o primeiro par canônico, respectivamente, pelo teste do qui-quadrado. Pelos coeficientes do primeiro par canônico ficou evidenciada que não foram constatadas diferenças significativas entre os atributos microbiológicos do solo e concentração de metais pesados (conjunto 2). Estes resultados sugerem que nestes solos, esses fatores são independentes. Os outros pares (2, 3 e 4) não tiveram importância ( $R < 0,5$ ).

A relação entre os atributos do conjunto 1 (total de micro-organismos, gram + e gram –) com o conjunto 2 (metais pesados: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se) foi inversamente proporcional com o aumento dos teores dos metais pesados (HE, YANG e STOFFELLA, 2005). Esses resultados corroboram com os observados por Wang *et al.*, 2007, que sugerem que os metais pesados podem diminuir a biomassa microbiana diretamente matando ou desativando bioquimicamente os organismos no solo. Entretanto, os micróbios também podem ser capazes de responder a contaminação dos metais no solo e manter a atividade metabólica, aparentemente, através de mudanças na estrutura da comunidade microbiana e seleção de espécies resistentes (TURPEINEN *et al.*, 2004).

**Tabela 8** - Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (total micro-organismos no solo, gram +, gram –, actinobacterias e fungos) e II (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se) referentes aos 22 pontos do estudo ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

Conjuntos	Atributos	Pares Canônicos			
		1	2	3	4
		Correlações Canônicas			
CI	Total	0,11	0,00	0,49	0,16
	Gram +	0,29	0,20	0,35	0,05
	Gram -	0,11	-0,26	0,46	0,16
	Actinobactérias	-0,53	0,37	0,73	0,20
	Fungos	-0,35	0,32	0,54	0,69
CII	As	-0,01	0,46	0,40	-0,01
	Cd	-0,14	0,22	-0,10	-0,19
	Co	-0,24	0,74	0,23	-0,04
	Cr	-0,38	0,75	-0,12	0,12
	Cu	-0,39	0,71	0,17	0,08
	Mo	-0,18	-0,35	0,43	-0,02
	Ni	-0,38	0,79	0,16	-0,07
	Pb	-0,08	-0,07	0,35	0,65
	Se	-0,39	0,80	0,03	0,31
	R-Canônico	0,74*	0,66n.s.	0,53n.s.	0,28n.s.
	Qui-quadrado	64,54	35,78	15,56	3,91
	GL	50	36	24	14

GL - Grau de liberdade; ns - não significativo respectivamente. (1) Correlações canônicas  $\geq 0,5$  foram consideradas significantes para fins de interpretação.

## 7. CONCLUSÃO

1. Alguns pontos do Rio Curu, a água apresentou as características físicas e químicas CE, SAL, SDT, turbidez e LDO fora dos padrões determinados pelas políticas normativas que determinam a qualidade da água para o consumo no Brasil.
2. Dos metais pesados analisados, o selênio foi o único a apresentar em dois pontos, dos 22 analisados, concentrações fora dos padrões determinados pelas políticas normativas que determinam a qualidade da água para consumo humano no Brasil, muito embora estes dois locais estejam localizados próximos à foz do rio, onde não são realizadas captações de água para consumo humano.
3. Os atributos pH e LDO da água contribuíram para explicar as concentrações dos metais pesados Co, Cu e Ni na água.
4. Já os atributos do solo, argila, M.O., silte, pH e areia contribuíram para explicar os teores de metais pesados nas amostras de solos estudadas. Os atributos relacionados com CTC do solo seguiram a ordem de importância na retenção de metais: argila> M.O.> silte> pH> areia.
5. De acordo com padrões nacionais da CETESB (2014) estabelecidos para o teor máximo de metais pesados no solo, a área de estudo apresenta-se com pontos contaminados por metais pesados.
6. As áreas em torno do Rio Curu necessitam de monitoramento constante para evitar que a concentração dos metais pesados aumente acima de níveis que podem causar alterações prejudiciais à qualidade do solo da região.
7. Os atributos microbiológicos do solo e a concentração de metais pesados sugerem que nestes solos, esses fatores são independentes.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, W. J.; CONARD, B.; ETHIER, G.; BRIX, K. V.; PAQUIN, P. R.; DITORO, D. M. The challenges of hazard identification and classification of insoluble metals and metal substances for the aquatic Environment. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**. v. 6, n.6, p. 1019–1038, 2000.

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Revista Química Nova**. v.25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.

- ALAM, N.; CORBETT, S. J.; PTOLEMY, H. C. Environmental health risk assessment of nickel contamination of drinking water in a country town in NSW. **New South Wales public health Bulletin**. v.19, n. 9-10, p.170-173, 2008.
- ALLEN, H. E.; HALL, R. H; BRISBIN, T. D. Metals speciation: effects on aquatic toxicity. **Environmental Science & Technology**. v. 14, n. 4, p. 441–443, 1980.
- ALLEN, R; IRMAK, A; TREZZA, R; HENDRICKX, J. M. H; BASTIAANSEN, W.; KJAERGAARD, J. Satellite-based ET estimation in agriculture using SEBAL and METRIC. **Hydrological processes**. v. 25, p. 4011–4027, 2011.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. Blackie Academic and Professional. An imprint of Chapman and Hall, Oxford: UK, 1993. 291 p.
- AMARAL, A. M., BARBÉRIO, A., VOLTOLINI, J. C.; BARROS, L. Avaliação preliminar da citotoxicidade e genotoxicidade da água da bacia do rio Tapanhon (SP-Brasil) através do teste Allium (*Allium cepa*). **Revista Brasileira de Toxicologia**. v. 20, n. 1-2, p. 65-72, 2007.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washinton, DC: APHA, 1998. 1085 p.
- ANDRADE, T. A.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; RODRIGUES, D. F. B. Variabilidade espaço-temporal da condutividade elétrica da água subterrânea na região semiárida de Pernambuco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.16, n.5, p.496–504. 2012.
- ANGELOCCI, L. R. e NOVA, N. A. V. Variações da temperatura da água de um pequeno lago artificial ao longo de um ano em Piracicaba - SP. **Scientia Agrícola**. v. 52, n. 3, p. 431-438, 1995.
- ARAÚJO, W. S; AMARAL SOBRINHO, N. M. B; MAZUR, N; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, v. 26, p.17-27, 2002.
- ARORA, M.; KIRAN, B.; RANI, S.; RANI, A.; KAUR, B.; MITTAL, N. **Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources**. Food Chemistry, v. 111, n. 4, p. 811–815, 2008.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **US Public Health Service. ATSDR's Toxicological Profiles. Cobalt**. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, CRC Press Inc, 1997. 220 p.
- BADAUT, V.; SCHLEGEL, M. L.; DESCOSTES, M.; MOUTIERS, G. In situ time-resolved x-ray near-edge absorption spectroscopy of selenite reduction by siderite. **Environmental Science & Technology**. v. 46, n. 19, p.10820-10826, 2012.
- BAEYENS, W.; GAO, Y.; GALAN, S. DE; BILAU, M.; LAREBEKE, N. V.; LEERMAKERS, M. Dietary exposure to total and toxic arsenic in Belgium: Importance

- of arsenic speciation in North Sea fish. **Molecular Nutrition & Food Research**. v. 53, n. 5, p. 558–565, 2009.
- BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders—strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**. v. 3, n. 1-4, p. 643–654, 1981
- BANERJEE, A. D. K. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. **Environmental Pollution**, n. 123, p. 95–105, 2003.
- BARCELOUX, D. G. C. **Journal of Clinical Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 201-216, 1999.
- BASU, P. Arsenic. **Molecular Nutrition & Food Research**. v. 53, n. 5, p. 529-530, 2009.
- BELLINGER, D. C., Lead. **Pediatrics**. v. 113, n.4, p.1016-1022, 2004.
- BEM, E. M. Determination of selenium in the environment and in biological material. **Environmental Health Perspectives**. v.37, p.183-200, 1981.
- BERKES, H. **The Vision of John Wesley Powell**. NPR, 2003. Disponível em: <<http://www.npr.org/programs/atc/features/2003/aug/water/part1.html>>. Acesso em: 16 mar. 2013.
- BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O.; BOUROTTE, C. L. M. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. **Geologia USP**. v. 9, n. 2, p. 47-62, 2009.
- BLACKWOOD, C. B.; BUYER, J. S. Soil microbial communities grown with Bt and non-Bt corn in three soils. **Journal Environment Quality**, v. 33, n. 3, p. 832–836, 2004.
- BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Revista Escola de Minas**. v. 57, n. 1, p. 45-51, 2004.
- BOS, M. G.; BURTON, M. A.; MOLDEN, D. J. **Irrigation and Drainage Performance Assessment: Practical Guidelines**, UK: CABI Publishing, 2005. 158 p.
- BRADBERRY, S.; VALE, A.; Lead. **Medicine**. v. 35, n. 12, p. 57-58, 2007.
- BRADMAN, A.; ESKENAZI, B.; SUTTON, P.; ATHANASOULIS, M.; GOLDMAN, L. R. Iron deficiency associated with higher blood lead in children living in contaminated environments. **Environmental Health Perspectives**. v. 109, n. 10, p.1079-1084, 2001.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em:

<[http://www.mma.gov.br/port/conama/\\_legiabre.cfm?codlegi=459](http://www.mma.gov.br/port/conama/_legiabre.cfm?codlegi=459)>. Acesso em: 16 mar. 2013.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE Cidades@**. Dispõe os números do censo de 2010 das cidades do Estado do Ceará. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/index.php>>. Acesso em: 16 mar. 2013.

BRYANT, R. G.; JOHNSON, M. A.; ROSSKY, P. J. Water. **Accounts Of Chemical Research**, v. 45, n. 1, p. 1-2, 2012.

BUYER, J. S.; ROBERTS, D. P.; RUSSEK-COHEN, E. Microbial community structure and function in the spermosphere as affected by soil and seed type. **Canadian Journal Microbiology**, v. 45, n. 2, p. 138–144, 1999.

BUYER, J.S., J.R. TEASDALE, D.P. ROBERTS, I.A. ZASADA, AND J.E. MAUL. Factors affecting soil microbial community structure in tomato cropping systems. **Soil Biologic. Biochemical**, v. 42, p. 831–841, 2010.

CALIL, P. M.; OLIVEIRA, L. F. C. de; KLIEMANN, H. J.; OLIVEIRA, V. A. de. Caracterização geomorfométrica e do uso do solo da Bacia Hidrográfica do Alto Meia Ponte, Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 433-442, 2012.

CAMASSO, N. M.; SANFORD, M. S. Design, synthesis, and carbon-heteroatom coupling reactions of organometallic nickel(IV) complexes. **Science**. v. 347, n. 6227, p.1218. 2015.

CAMPBELL, P. G. C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. **Metal speciation and bioavailability in aquatic systems**, Hardcover: UK, 1995. 696 p.

CARABALLO, P.; FORSBERG, B. R.; DE ALMEIDA, F. F.; LEITE, R. G. Diel patterns of temperature, Conductivity and dissolved oxygen in an Amazon floodplain lake: Description of a friagem phenomenon. **Acta Limnologica Brasiliensia**. v. 26, n. 3, p. 318-331, 2014.

CARBONELL-BARRACHINA, Á. A.; SIGNES-PASTOR, A. J.; VÁZQUEZ-ARAÚJO, L.; BURLÓ, F.; SENGUPTA, B. Presence of arsenic in agricultural products from arsenic-endemic areas and strategies to reduce arsenic intake in rural villages. **Molecular Nutrition & Food Research**. v. 53, n. 5, p. 531–541, 2009.

CASSILHA, G. A.; CASSILHA, S. A. **A questão ambiental: Planejamento urbano e meio ambiente**. Curitiba: IESDE Brasil, 2009. 176 p.

CASSILETH, B. Selenium. (integrative oncology: complementary therapies, herbs, and other OTC Agents)(Report). **Oncology**. v. 24, n. 5, p.432, 2010.

CAVIGELLI, M. A., ROBERTSON, G. P.; KLUG, M. J. Fatty acid Methyl Esters (FAME) profiles as measures of soil microbial community structure. **Plant and Soil**, v. 170, n. 1, p. 99–113, 1995.

CHAKRABORTI, D.; DAS, B.; RAHMAN, M. M.; CHOWDHURY, U. K.; BISWAS, B., GOSWAMI, A. B.; NAYAK, B.; PAL, A.; SENGUPTA, M. K.; AHAMED, S.; HOSSAIN, A.; BASU, G.; ROYCHOWDHURY, T.; DAS, D. Status of groundwater arsenic contamination in the state of West Bengal, India: A 20-year study report. **Molecular Nutrition & Food Research**. v. 53, n. 5, p. 542 – 551, 2009.

CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: Editora RiMa, 2003. 330 p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo: Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo: CETESB, 2009. 43 p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Meio ambiente: Significado ecológico ambiental**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/institucional/66-meio-ambiente>>. Acesso em: 04 mar. 2015.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Solos**. Dispõe os valores orientadores para solo e água subterrânea. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-nov-2014.pdf>> Acesso em: 04 mar. 2015.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do Solo**. Dispõe os valores orientadores para solo e água subterrânea. Disponível em: <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>>. Acesso em: 04 mar. 2015.

COLLINS, J. F.; KLEVAY, L. M. Copper. **Advances in Nutrition**. v. 2, n. 6, n. 520-522, 2011.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 dez. 2009, págs. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>>. Acesso em: 16 mar. 2013.

CUNHA, C. S. M.; HERNADEZ, F. F. F.; SILVA, F. N da, ESCOBAR, M. E. O.; MAGALHÃES, D. R.; ANJOS, D. C. dos. Relação entre solos afetados por sais e concentração de metais pesados em quatro perímetros irrigados no Ceará. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, (Suplemento), p. S80–S85, 2014.

DANGI, S. R.; STAHL, P. D.; PENDALL, E.; CLEARY, M. B.; BUYER, J. S. Recovery of soil microbial community structure after fire in a sagebrush-grassland ecosystem. **Land Degradation and Development**, v. 21, p. 423 – 432, 2010.

- DESCHAMPS, E.; CIMINELI, V. S.T.; WEIDLER, P. G. RAMOS, A. Y. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. **Clays and clay minerals**. v. 51, n. 2, p. 197-204, 2003.
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220–229, 2008.
- DRENOVSKY, R.E.; STEENWERTH, K.L.; JACKSON, L.E.; SCOW, K.M. Land use and climatic factors structure regional patterns in soil microbial communities. **Global Ecology and Biogeography**, v.19, p.27-39, 2010.
- EISLER, R. **Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review**. Laurel, MD: U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife, 1986. 60 p.
- EISLER, R. **Molybdenum hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review**. Laurel, MD: U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife, 1989. 61 p.
- EL-SABBAGH, S. H.; MOHAMED, O. A. Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 121, n. 2, p. 979–988, 2011.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos**. Manual de análise química dos solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p.
- EMSLEY, J. Molybdenum. **Education in Chemistry**. v. 52, n. 2, p.7, 2015.
- ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 309–314, 2004.
- ESTEVES, F. A. **FUNDAMENTOS DE LIMNOLOGIA**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998, 226 p.
- EVANGELOU, V. P. **Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1998, 592 p.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **The new generation of watershed management programmes and projects**. Rome, 2005. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/009/a0644e/a0644e00.htm>>. Acesso em: 16 mar. 2013.
- FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption Processes of Water Treatment**: Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1987. 509p.
- FERNANDES, M. F.; CHAER, G. M. **Análise de perfis de ácidos graxos como ferramenta para estudos em microbiologia do solo** /– Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2010. 37 p.
- FERNANDEZ-MARTINEZ, A; CHARLET, L. Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**. v. 8, n. 1, p. 81-110, 2009.

- FROSTEGARD, A.; TUNDLID, A.; BAATH, E. Phospholipid fatty acids composition, biomass, and activity of microbial communities from two soil types experimentally exposed to different heavy metals. **Applied Environmental Microbiology**, v. 59, p. 3605–3617, 1993.
- FROSTEGÅRD, A.; TUNLID, A.; BÅÅTH, E. Use and misuse of PLFA measurements in soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.43, n.8, p. 1621 – 1625, 2011.
- GADD, G. M.; GRIFFITHS, A. L. Microorganisms and heavy metal toxicity. **Microbial Ecology**, v. 4, p. 303-317, 1978.
- GEORGE, G. N.; PRINCE, R. C.; SINGH, S. P.; PICKERING, I. J. Arsenic K-edge X-ray absorption spectroscopy of arsenic in seafood. **Molecular Nutrition & Food Research**. v, 53, n. 5, p. 552–557, 2009.
- GORAYEB, A; SOUZA, M. J. N.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; ARAÚJO, L. F. P.; ROSA, M. F.; SILVA, E. V. Saneamento básico e impactos ambientais na bacia hidrográfica do Rio Curu – Estado do Ceará – NE do Brasil. **Scripta Nova**, v. 10, n. 208, 2006.
- GOWDA, P. H; CHAVEZ, J. L; COLAIZZI, P. D.; EVERTT, S. R.; HOWELL, T. A.; TOLK, J. A. ET mapping for agricultural water management: present status and challenges. **Irrigation Science**,v. 26, n. 3, p 223-237, 2008.
- GREENE, D. Effects of lead on the Environment. **Lead Action New**. v. 1, n. 2, 1993.
- GRIGOLETTO, J. C.; MUÑOZ, S. I. S.; JUNIOR, F. B.; SANCHES, S. M.; TAKAYANAGUI, A. M. M. Silver discharged in effluents from image-processing services: a risk to human and environmental health. **Biological Trace Element Research**, n. 144, p. 316–326, 2011.
- HALSTEAD, R. L.; FINN B. J.; MACLEAN, A. J. Extractability of nickel added to soils and its concentration in plants. **Canadian Journal of Soil Science**. v. 49, p. 335-342, 1969.
- HAMILTON, E. I. The geobiochemistry of cobalt. **Science of the Total Environment**. v. 150, n. 1-3, p. 7–39, 1994.
- HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, n. 19, p. 125-140, 2005.
- HEREDIA, O. S.; CIRELLI, A. F. Trace elements distribution in soil, pore water and groundwater in Buenos Aires, Argentina. **Geoderma**, n. 149, p 409–414, 2009.
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E. **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**. Walter de Gruyter: Berlin, 1985. 868 p.

- HUA, S. X.; TONG, Q. Z.; HONG, Q. M.; ZONG, X. X. Chao, H. M. Relationship between groundwater quality index of nutrition element and organic matter in riparian zone and water quality in river. **Plubmed**, v. 32, n. 4, p. 955-962, 2011.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3 ed. CRC Press: Boca Raton, 2001. 432 p.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4 ed. CRC Press: Boca Raton, 2010. 505 p.
- KACZYNSKA, G.; LIPINSKA, A.; WYSZKOWSKA, J.; KUCHARSKI, J. Response microorganisms to soil contamination with heavy metals. **Journal of Central European Agriculture**. v. 15, n. 3, p 302-314, 2014.
- KIM, K. H.; SHON, Z. H.; MAUULIDA, P. T.; SONG, S. K. Long-term monitoring of airborne nickel (Ni) pollution in association with some potential source processes in the urban Environment. **Chemosphere**, v. 111, p. 312-319, 2014
- KIMBALL, B.E.; MATHUR, R; DOHNALKOVA, A.C.; WALL, A.J.; RUNKEL, R.L.; BRANTLEY, S. L. Copper isotope fractionation in acid mine drainage, **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 73, n. 5, p. 1247–1263, 2009.
- KIMBERLY, M. F. H.; WILLIAM, H. Trace metals in Montreal urban soils and the leaves of *Teraxacum officinale*. **Canadian Journal of Soil Science**,v. 79, p. 385–387, 1999.
- KNOBELOCH, L.; ZIARNIK, M.; HOWARD, J; THEIS, B; FARMER, D.; ANDERSON, H.; PROCTOR, M. **Gastrointestinal upsets associated with ingestion of copper contaminated water**. Environmental Health Perspectives. v. 102, n. 11, p. 958–961, 1994.
- KUSHWAHA, S.; SREEDHAR, B.; SUDHAKAR, P. P. A spectroscopic study for understanding the speciation of Cr on palm shell based adsorbents and their application for the remediation of chrome plating effluents. **Bioresource Technology**. v. 116, p. 15-23, 2012.
- IBM. International Business Machines. **Downloadable files**. Dispõe o SPSS Statistics 21.0 Desktop para Windows (IBM, 2015). Disponível em: < <http://www-01.ibm.com/support/docview.wss?uid=swg24032236>> Acesso em: 04 mar. 2015.
- ISLAM, M. D. S.; TANAKA, M. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 4, p. 624–649, 2004.
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007**, Cambridge, New York, 2007. 863 p.
- JACOBS, P.; WOOD, L. Cobalt. **Disease-a-Month**. v. 49, n. 10, p. 615-618, 2003.

- JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167–182, 2003.
- JENNINGS, A. A. Worldwide regulatory guidance values for elemental surface soil contamination. **Journal of Environmental Management**. v. 118, p. 72–95, 2013.
- LI, X.; POON, C.; LIU, P. S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1361–1368, 2001.
- LI, Z.; MA, Z.; KUIJP, T. J. V. D.; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. **Science of The Total Environment**. v. 468–469, p. 843–853, 2014.
- LIU, W. H., ZHAO, J. Z., OUYANG, Z. Y., SODERLUND, L., & LIU, G. H. Impacts of sewage irrigation on heavy metals distribution and contamination. **Environment International**, v. 31, p. 805–812, 2005.
- LUCAS, A. A. T.; FOLEGATTI, M. V.; DUARTE, S. N. Qualidade da água em uma microbacia hidrográfica do Rio Piracicaba, SP. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 937-943, 2010.
- MACQUARRIE, K. T. B.; SUDICKY, E. A. Multicomponent simulation of wastewater-derived nitrogen and carbon in shallow unconfined aquifers I. Model formulation and performance. **Journal of Contaminant Hydrology**, n. 47, p. 53-84, 2001.
- MAPANDA, F.; MANGWAYANA, E. N.; NYAMANGARA, J.; GILLER, K. E. The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 107, p. 151–165, 2005.
- MARIUS, C.; LUCAS, J. Holocene mangrove swamps of west Africa sedimentology and soils. **Journal of African Earth Sciences**. v. 12, n. 1-2, p. 41-54, 1991.
- MARKOWITZ, G.; ROSNER, D. Cater to the children: The role of the lead industry in a public health tragedy, 1900– 1955. **American Journal of Public Health**. v. 90, n. 1, p. 36-46, 2000.
- MARTINELLI, A. C.; BARRADA, R. V.; FERREIRA, S. A. D.; FREITAS, M. B. J. G. DE; LELIS, M. F. F. Avaliação da lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias níquel-cádmio em uma coluna de solo. **Revista Química Nova**. v. 37, n.3, p. 465-472, 2014.
- MASON, A. Z.; JENKINS, K. D. Metal detoxification in aquatic organisms. **Metal speciation and bioavailability in aquatic systems**. Hardcover: UK, 1995. 696 p.
- MCLLVEEN, W. D.; NEGUSANTI, J. J. Nickel in the terrestrial Environment. **The Science of the Total Environment**. v. 148, p. 109-138, 1994.
- MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural**

**Sustentável**, v. 3, n. 4, 2002.

MISHRA, A. K.; SINGH V. P. A. Review of drought concepts. **Journal of hydrology**. v. 391, n. 1-2, p. 202–216, 2010.

MORERA, J. M.; BARTOLÍ, E.; CHICO, R.; SOLÉ, C; CABEZA, L. F. Minimization of the environmental impact of chrome tanning: a new process reusing the tanning floats. **Journal of cleaner production**. v. 19, n. 17-18, p. 2128 -2132, 2011.

MORRISON, G. M. P.; REVITT, D. M.; ELLIS, J. B. Metal speciation in separate storm water systems. **Water Science and Technology**, v. 22, n.10, p. 53–60, 1990.

MOZAFFARIAN, D. Fish, mercury, selenium and cardiovascular risk: current evidence and unanswered questions. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v. 6, n. 6, p. 1894-1916, 2009.

NRIAGU, J. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. **Nature**. v. 279, n. 5712, p. 409-411, 1979.

NOLLEN, M.; EBERT, F.; MOSER, J.; MULLENDERS, L. H. F.; HARTWIG, A; SCHWERDTLE, T. Impact of arsenic on nucleotide excision repair: XPC function, protein level, and gene expression. **Molecular Nutrition & Food Research**. v. 53, n. 5, p. 572–582, 2009.

OORTS, K.; GHESQUIERE, U.; SMOLDERS, E. Leaching and aging decrease nickel toxicity to soil microbial processes in soils freshly spiked with nickel chloride. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 1130–1138, 2007.

PALÁCIO, H. A. Q; ANDRADE, E. M.; LOPES, F. B.; ALEXANDRE, D. M. B.; ARRAE, F. D. D. Similaridade da qualidade das águas superficiais da bacia do Curu, Ceará. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, p. 2494-2500, 2009.

PATHAK, P.; CHOURASIA, A. K.; WANI, S. P.; SUDI, R. Multiple Impact of Integrated Watershed Management in Low Rainfall Semi-Arid Region: A Case Study from Eastern Rajasthan, India. **Journal of Water Resource and Protection**, n. 5, p. 27-36, 2013.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo: decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira Ciências Solo**, v. 132, n.3, p. 911-920, 2008.

PAYÊ, H. S.; VARGAS, J. W.; MELLO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência**, v.36, p.1031-1041, 2012.

PETRICK, J. S.; BLACHERE, F. M.; SELMIN, O.; LANTZ, R. C. Inorganic arsenic as a developmental toxicant: *In utero* exposure and alterations in the developing rat lungs **Molecular Nutrition & Food Research**. v. 53, n. 5, p. 583–591, 2009.

- PETTIT, J. L. Chromium: alternative medicine. **Clinician Reviews**. v. 11, n. 10, p.66, 2001.
- PRONSKY, Z. M. **Power's and moore's food-medication interactions**, 11<sup>th</sup> ed. Food Medication Interactions: Pa, 2000. 410 p.
- PUNSAR, S.; ERAMETSA, O; KARVONEN, M. J.; RYHÄNEN, A.; HILSKA, P.; VORNAMO, H. Coronary heart disease and drinking water. a search in two Finnish male cohorts for epidemiologic evidence of a water factor. **Journal of Chronic Diseases**. v. 28, n. 5-6, p. 259–287, 1975.
- QAISER, A. R; SALEEMI, M. M. A. Heavy metal uptake by agro based waste materials. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 3, p. 409–416, 2007.
- REDDING, T.; TODD, S.; MIDLEN, A. The treatment of aquaculture wastewater – A botanical approach. **Journal Of Environmental Management**. v. 50, n. 3, p. 283-299, 1997.
- REGOLI, L.; VAN TILBORG, W.; HEIJERICK, D.; STUBBLEFIELD, W.; CAREY, S. The bioconcentration and bioaccumulation factors for molybdenum in the aquatic environment from natural environmental concentrations up to the toxicity boundary. **The Science of the Total Environment**. v. 435-436, p. 96-106, 2012.
- REVOREDO, M.D.; MELO, W.J. de. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. **Bragantia**, v. 65, n. 4, p. 679 - 685, 2006.
- RIBEIRO, M. R. Origem e classificação dos solos afetados por sais. **Manejo da salinidade na agricultura: Estudos básicos e aplicados**. Fortaleza: INCTsal, 2010. 472 p.
- ROCKSTRÖM, J.; KARLBERG, L.; WANI, S. P.; BARRON, J.; HA- TIBU, N.; OWEIS, T.; BRUGGEMAN, A.; FARAHANI J.; QIANG, Z. Managing Water in Rain-Fed Agriculture—The Need for a Paradigm Shift. **Agricultural Water Management**, v. 97, n. 4, p. 543-550, 2010.
- ROSE, M.; FERNANDES, A.; MORTIMER, D.; BASKARAN, C. Contamination of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption. **Chemosphere**, v. 122, p. 183-189, 2015.
- ROSNER, D.; MARKOWITZ, G. A gift of God? The public health controversy over leaded gasoline during the 1920's. **American journal of public health**. v. 75, n. 4, p.344-352, 1985.
- SCHWEDT, G. Copper. **Chemie In Unserer Zeit**. v. 45, n. 3, p. 220-221, 2011.
- SARI, D. K.; ISMULLAH, I. H.; SULASDI, W.N.; HARTO, A.B. Estimation of water consumption of lowland rice in tropical area based on heterogeneous cropping calendar using remote sensing technology. **Procedia Environmental Sciences**, v. 17, n. 3, p. 298 – 307, 2013.

SATARUG, S.; GARRETT, S. H.; SENS, M.A; SENS, D. A. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. **Ciência & Saúde Coletiva**. v. 16, n. 5, p. 2587-2602, 2011.

SCHAUMLÖFFEL, D. Nickel species: analysis and toxic effects. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. v. 26, n. 1, p. 1–6, 2012.

SCHÜTZ, M. K. **Estudo da interação CO<sub>2</sub> – rocha - fluido no processo de carbonatação de aquíferos salinos**. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Química, Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2010.

SELIMAN, A.F.; BORAI, E.H.; LASHEEN, Y.F.; ABO-ALY, M.M.; DEVOL, T.A.; POWELL, B.A. Mobility of radionuclides in soil/groundwater system: Comparing the influence of EDTA and four of its degradation products. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3077 – 3084, 2010.

SILVEIRA, M. L; ALLEONI, L. R. F; CHANG, A. Condicionadores Químicos de Solo e Retenção e Distribuição de Cádmio, zinco e Cobre em Latossolos Tratados com Biossólido. **Revista Brasileira Ciências Solo**, v. 32, p.1087-1098, 2008.

SIMKISS, K.; TAYLOR, M. G. Metal fluxes across the membranes of aquatic organisms. **Reviews in Aquatic Science**. v. 1, p. 173–188, 1989.

SOARES, F. M. As paisagens da bacia hidrográfica do Rio Curu: exploração de um campo de estudo da geografia física integrada. **Mercator - Revista de Geografia da UFC**, v. 3, n. 6, 2004.

SOFGE, E. Water. **Popular Science**, v. 282, n. 6, p. 54, 2013.

SRIVASTAVA, M.; ANANDAN, C.; GRIPS, V. K. W. Ni–Mo–Co ternary alloy as a replacement for hard chrome. **Applied Surface Science**. v. 285, n. B, p. 167–174, 2013.

SRIVASTAVA, P. K.; VAISH, A.; DWIVEDI, S.; CHAKRABARTY, D.; SINGH, N.; TRIPATHI, R. D. Biological removal of arsenic pollution by soil fungi. **Science of the Total Environment**. v. 409, n. 12, p. 2430-2442, 2011.

SUTHERLAND, R. A.; TOLOSA, C. A. Multi-element analysis of roaddeposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. **Environmental Pollution**, v. 110, n. 3, p. 483–495, 2000.

TANIWAKI, R.; ROSA, A.; DE LIMA, R.; MARUYAMA, C.; SECCHIN, L.; CALIJURI, M.; MOSCHINI-CARLOS, V. A influência do uso e ocupação do solo na qualidade e genotoxicidade da água no reservatório de Itupararanga, São Paulo, Brasil. **Interciencia**. v. 38, n. 3, p.164-170, 2013.

TAKASAKI, T.; NISHIMURA, K.; SAITO, M.; FUKUNAGA, H.; IWAKI, T ; SAKAI, T. Cobalt-free nickel-metal hydride battery for industrial applications. **Journal Of Alloys And Compounds**. v. 580, n. 1, p.S378-S38, 2013.

- TOMAZELLI, A. C. Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. 2003. 124 f. Tese (DOUTORADO em Biologia comparada) - Idade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.
- TURNLUND, J. R.; KEYES, W. R.; PEIFFER, G; L. Molybdenum absorption, excretion, and retention studied with stable isotopes in young men at five intakes of dietary molybdenum. **The American Journal of Clinical Nutrition**. v. 62, n. 4, p.790-796, 1995.
- TURNER, J. A. Nickel Finish Protects Silicon Photoanodes for Water Splitting. **Science**, v. 342, n. 6160, p. 811-812, 2013.
- TURPEINEN, R.; KAIREVALO, T.; HAGGBLOM, M. M. Microbial community structure and activity in arsenic-, chromium- and copper-contaminated soils. **FEMS microbiology ecology**, v.47. p.39 – 50, 2004.
- USMAN, M.; LIEDL, R. AWAN, U. K. Spatio-temporal estimation of consumptive water use for assessment of irrigation system performance and management of water resources in irrigated Indus Basin, Pakistan. **Journal of Hydrology**, v. 525, p. 26–41, 2015.
- VALENZUELA, L.; RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, J.; SOL, J. A.; REYES, J. A. Alternativas para la eliminación doméstica de fluor en el agua de consumo humano. **Información tecnológica**, v. 22, n. 2, p. 23-32, 2010.
- VARENNES, A. **Produtividade dos Solos e Ambiente**. Lisboa: Escolar Editora, 2003. 462 p.
- VAXEVANIDOU, K.; GIANNIKOU, S.; PAPASSIOPI, N. Microbial arsenic reduction in polluted and unpolluted soils from Attica, Greece. **Journal of Hazardous Materials**. v. 241-242, p. 307-315, 2012.
- VIANA, L. T.; BUSTAMANTE, M. M. DA C.; MOLINA, M., PINTO, A. DE S.; KISSELLE, K.; ZEPP, R.; BURKE, R. A. Microbial communities in Cerrado soils under native vegetation subjected to prescribed fire and under pasture. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v.46, n.12, p. 1665-1672, 2011.
- VIOLANTE, A.; COZZOLINO, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Jornal soil scients plant nutrition**, v. 10, n. 3, p. 268 – 292, 2010.
- VRIENS, B.; AMMANN, A.; HAGENDORFER, H.; LENZ, M.; BERG, M.; WINKEL, L. Quantification of methylated selenium, sulfur, and arsenic in the Environment. **PLoS One**. v. 9, n 7, e102906, 2014.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Lead and compounds (inorganic)**. 1986. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0277.htm>>. Acesso em: 16 mar. 2015.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 1998. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Healthy Watersheds**. 2013. Disponível em: <<http://water.epa.gov/polwaste/nps/watershed/index.cfm>>. Acesso em: 16 mar. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Waste and Cleanup Risk Assessment Glossary**. 2015. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/glossary.htm>>. Acesso em: 16 jul. 2015.

YANG, X.; ZHANG, J.; FANG, X. Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 384-388, 2014.

WADA, Y; VAN BEEK, L. P. H.; WANDERS, N.; BIERKENS, M. F. P. Human water consumption intensifies hydrological drought worldwide. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 3, p. 1-15, 2013.

WANG, Y.; SHI, J.; WANG, H.; LIN, Q.; CHEN, X.; CHEN, Y. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n. 67, p. 75–81, 2007.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 3935–3948, 2008.

WICHARD, T.; MISHRA, B.; MYNENI, S.C.B.; BELLENGER, J.P.; KRAEPIEL, A.M.L. Storage and bioavailability of molybdenum in soils increased by organic matter complexation. **Nature Geoscience**, v. 2, p. 625 – 629, 2009.

WISSER, D.; FEKETE, B. M.; VOROSMARTY, C. J.; SCHUMANN, A. H. Reconstructing 20th century global hydrography: a contribution to the Global Terrestrial Network-Hydrology (GTN-H). **Hydrology-and-earth-system-sciences**, v. 14, p. 1–24, 2010.

WHITE, D.C. **Analysis of microorganisms in terms of quantity and activity in natural environments**. In: Slater, J.H., Whittenbury, R., Wimpenny, J.W.T. (Eds.), *Microbes in Their Natural Environments*. Society of General Microbiology Symposium, vol. 34, 1983, p. 37 - 66.

WHO - World Health Organization. **Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. 2007. WHO Technical Report Series. 776p. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/jecfa/reports/trs940.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2013.

WHO - World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: Recommendations, 3<sup>rd</sup>, Geneva: WHO Press. 668 p.

WRIGHT, R. O.; SHANNON, M. W.; WRIGHT, R. J.; HU, H. Association between iron deficiency and low-level lead poisoning in an urban primary care clinic. **American Journal Of Public Health**. v. 89, n. 7, p. 1049-1053, 1999.

ZELLES, L.; BAI, Q. Y.; MA, R. X.; RACKWITZ, R.; WINTER, K.; BEESE, F. Discrimination of microbial diversity by fatty acid profiles of phospholipids and lipopolysaccharides in differently cultivated soils. **Plant and Soil**, v. 170, p. 115-122, 1995.

ZELLES, L.; BAI, Q. Y.; MA, R. X.; RACKWITZ, R.; WINTER, K.; BEESE, F. Microbial biomass, metabolic activity and nutritional status determined from fatty acid patterns and poly-hydroxybutyrate in agriculturally-managed soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 26, n. 4, p. 439-446, 1994.

ZENK, M. H. Heavy metal detoxification in higher plants: A review. **Gene**, n. 179, p. 21-30, 1996.

**ANEXOS**

**Tabela 9** - Características físicas e químicas: temperatura (Temp), condutividade elétrica (CE), salinidade, (SAL) sólidos dissolvidos totais (SDT), pH, turbidez, oxigênio dissolvido (LDO) nas amostras de águas coletadas em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

Ponto	Temp	CE	SAL	SDT	pH	Turbidez	LDO
	°C	dS m <sup>-1</sup>	PPT	g L <sup>-1</sup>	Units	NTU	mg L <sup>-1</sup>
1	26.39	2.2	1.16	1.4	8,87	42.0	4.99
2	29.23	0.7	0.35	0.4	8.62	63.3	8.18
3	29.00	0.7	0.35	0.4	8.32	43.3	7,11
4	28.13	0.7	0.36	0.4	8.04	37.2	4.79
5	26.72	0.7	0.38	0.5	8.12	36.7	6.33
6	27.37	0.8	0.43	0.5	7.87	37.2	1.64
7	27.88	0.8	0.40	0.5	8.06	47.1	5.95
8	27.96	1.9	0.38	0.5	8.73	70.7	8.41
9	25.74	1.0	0.52	0.6	7.68	37.1	9.04
10	27.78	1.0	0.54	0.7	7.65	45.0	5.38
11	27.15	0.6	0.29	0.4	7.82	36.7	5.83
12	28.60	0.8	0.43	0.5	8.22	42.5	8.94
13	26.67	0.6	0.30	0.4	7.14	40.7	2.21
14	29.34	0.9	0.45	0.6	7.95	58.4	8.18
15	30.36	0.9	0.47	0.6	8.47	40.7	11.56
16	30.92	1.0	0.52	0.6	8.32	46.8	11.36
17	30.93	1.0	0.51	0.6	8.15	47.6	8.00
18	31.96	1.0	0.50	0.6	7.94	38.6	9.48
19	31.93	23.3	14.04	14.9	7.48	58.7	10.30
20	29.88	9.5	5.35	6.1	7.90	127.1	9.02
21	29.26	46.7	30.39	29.9	6.81	90.1	6.14
22	29.01	56.2	37.44	36.0	7.57	47.4	8.56

**Tabela 10** - Teores dos elementos químicos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se nas amostras de água coletadas em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

<b>Ponto</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Se</b>
-----mg L <sup>-1</sup> -----									
1	0,00000	0,00000	0,00052	0,00089	0,00639	0,00000	0,00375	0,00232	0,0084
2	0,00037	0,00000	0,00000	0,00137	0,00389	0,00000	0,00126	0,00000	0,0051
3	0,00194	0,00000	0,00000	0,00149	0,00248	0,00000	0,00117	0,00020	0,0000
4	0,00176	0,00033	0,00112	0,00099	0,00114	0,00000	0,00136	0,00078	0,0000
5	0,00177	0,00000	0,00000	0,00185	0,00241	0,00000	0,00058	0,00000	0,0000
6	0,00092	0,00000	0,00000	0,00156	0,00118	0,00000	0,00063	0,00000	0,0000
7	0,00161	0,00010	0,00000	0,00170	0,00200	0,00000	0,00070	0,00027	0,0000
8	0,00090	0,00000	0,00000	0,00183	0,00237	0,00000	0,00079	0,00000	0,0000
9	0,00010	0,00000	0,00000	0,00113	0,00248	0,00000	0,00096	0,00092	0,0000
10	0,00053	0,00011	0,00000	0,00114	0,00233	0,00000	0,00122	0,00171	0,0067
11	0,00065	0,00103	0,00000	0,00111	0,00146	0,00000	0,00040	0,00000	0,0000
12	0,00050	0,00010	0,00000	0,00123	0,00287	0,00000	0,00083	0,00000	0,0000
13	0,00100	0,00000	0,00000	0,00137	0,00125	0,00000	0,00038	0,00016	0,0000
14	0,00110	0,00013	0,00049	0,00166	0,00029	0,00000	0,00100	0,00121	0,0013
15	0,00056	0,00000	0,00000	0,00129	0,00067	0,00000	0,00062	0,00098	0,0000
16	0,00104	0,00000	0,00014	0,00170	0,00160	0,00000	0,00117	0,00080	0,0085
17	0,00033	0,00000	0,00031	0,00127	0,00070	0,00000	0,00066	0,00134	0,0015
18	0,00052	0,00000	0,00000	0,00087	0,00073	0,00000	0,00093	0,00044	0,0053
19	0,00000	0,00032	0,00094	0,00000	0,00245	0,00000	0,00127	0,00109	0,0236
20	0,00128	0,00013	0,00034	0,00000	0,00555	0,00000	0,00292	0,00132	0,0264
21	0,00126	0,00000	0,00000	0,00000	0,00400	0,00000	0,00102	0,00132	0,0011
22	0,00123	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00016	0,00017	0,0000

**Tabela 11.** Teores dos elementos químicos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Se nas amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 - 5 cm e 5 -30 cm em diferentes pontos ao longo das margens do Rio Curu, Ceará Brasil

Ponto	Profundidade	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Se
	cm	-----mg kg <sup>-1</sup> -----								
1	0 - 5	0,15	0,00	3,3	17,1	5,7	0,1	6,0	2,8	0,12
	5 - 30	0,20	0,01	3,7	28,3	5,8	0,2	6,6	3,9	0,22
2	0 - 5	0,22	0,01	0,6	31,4	2,5	0,1	2,3	2,1	0,10
	5 - 30	0,71	0,01	2,1	34,0	7,1	0,2	7,5	6,6	0,35
3	0 - 5	0,38	0,01	6,9	21,3	13,9	0,2	16,3	4,6	0,15
	5 - 30	0,60	0,01	10,0	36,1	17,1	0,2	23,9	8,2	0,22
4	0 - 5	0,20	0,00	1,3	4,6	2,5	0,1	2,9	0,8	0,04
	5 - 30	0,11	0,00	1,2	4,5	2,2	0,0	2,3	0,9	0,04
5	0 - 5	0,00	0,00	0,2	1,2	0,4	0,0	0,5	0,6	0,01
	5 - 30	0,00	0,00	0,2	1,1	0,3	0,0	0,5	0,5	0,01
6	0 - 5	0,53	0,21	4,6	16,4	7,4	0,2	9,2	5,6	0,13
	5 - 30	0,66	0,02	6,5	23,9	11,1	0,2	13,3	7,1	0,09
7	0 - 5	0,27	0,01	4,6	16,6	10,4	0,2	9,2	7,7	0,17
	5 - 30	0,30	0,01	5,5	20,5	12,0	0,2	10,7	10,2	0,22
8	0 - 5	0,02	0,00	0,3	1,6	0,5	0,0	0,7	1,2	0,02
	5 - 30	0,20	0,00	1,5	7,5	2,2	0,1	2,9	3,1	0,06
9	0 - 5	0,37	0,01	3,8	16,8	8,3	0,1	9,2	5,6	0,26
	5 - 30	0,22	0,00	3,5	15,5	6,2	0,1	8,6	4,4	0,17
10	0 - 5	0,01	0,00	0,5	2,1	0,5	0,0	0,7	0,6	0,01
	5 - 30	0,01	0,00	0,6	2,0	0,3	0,0	0,7	0,6	0,01
11	0 - 5	0,57	0,01	3,6	10,9	9,1	0,2	6,6	2,6	0,13
	5 - 30	0,84	0,02	6,3	19,0	14,2	0,2	11,5	5,2	0,18
12	0 - 5	0,03	0,00	0,8	2,3	0,7	0,1	1,1	0,9	0,02
	5 - 30	0,02	0,00	0,4	1,7	0,4	0,0	0,7	0,7	0,01
13	0 - 5	0,25	0,00	1,0	3,8	3,1	0,0	1,7	3,1	0,11
	5 - 30	0,25	0,01	2,6	7,7	5,0	0,0	4,5	5,1	0,09
14	0 - 5	0,20	0,01	1,9	6,1	2,7	0,0	3,3	2,4	0,07
	5 - 30	0,70	0,00	2,5	7,1	3,0	0,1	3,6	3,4	0,07
15	0 - 5	0,15	0,00	2,5	3,3	1,7	0,0	2,0	2,6	0,03
	5 - 30	0,46	0,00	3,3	6,9	7,0	0,0	7,1	1,9	0,06
16	0 - 5	0,33	0,00	1,5	5,8	1,7	0,5	2,3	49,4	0,04
	5 - 30	0,47	0,01	6,2	10,2	12,4	0,4	7,1	1,5	0,05
17	0 - 5	0,15	0,00	0,9	1,6	0,4	0,3	0,7	0,9	0,01
	5 - 30	0,11	0,00	0,9	2,1	0,5	0,3	1,0	1,1	0,02
18	0 - 5	0,15	0,00	0,6	2,0	0,5	0,3	0,8	1,3	0,06
	5 - 30	0,28	0,00	0,6	2,8	0,5	0,4	0,9	1,7	0,12
19	0 - 5	0,23	0,00	0,6	2,7	0,9	0,3	0,9	1,8	0,05
	5 - 30	0,56	0,01	4,9	16,2	7,5	0,4	8,9	5,3	0,12
20	0 - 5	0,59	0,00	2,5	7,5	3,1	0,4	3,7	3,5	0,07
	5 - 30	0,48	0,00	1,5	4,4	3,4	0,3	2,1	2,5	0,05
21	0 - 5	0,19	0,00	0,5	1,8	0,9	0,4	0,8	1,7	0,03
	5 - 30	0,23	0,00	0,5	2,1	1,1	0,4	1,0	1,7	0,03
22	0 - 5	0,73	0,01	0,8	3,7	5,1	0,6	1,3	8,0	0,04
	5 - 30	0,81	0,01	0,9	3,6	2,5	0,6	1,6	4,2	0,03