



PRESENÇA DE CÁDMIO E FERRO EM AMOSTRAS DA ÁGUA DA SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SIRIRI, ESTADO DE SERGIPE

Shalana Santos Carvalho¹; Marcus Aurélio Soares Cruz²*; Julio Roberto Araujo de Amorim³; Ricardo de Aragão⁴; Paulo Vinicius Melo da Mota⁵;

Resumo – A sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri em Sergipe tem sido constantemente impactada pelas atividades associadas ao uso da terra, predominantemente atividades agropecuárias, com destaque para cana-de-açúcar e pastagens, além de indústrias e de exploração mineral (petróleo e potássio). Esse estudo objetivou avaliar a presença de cádmio (Cd) e ferro (Fe) em amostras da água da sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri e sua relação com o uso e ocupação do solo. Foram utilizados dados de concentração de Cd e Fe referentes a coletas realizadas em cinco pontos distribuídos na sub-bacia. Para a interpretação dos dados, foram utilizadas técnicas estatísticas e análise de variância (ANOVA) considerando fatores de sazonalidade e localização espacial. Além disso, os valores de concentração foram comparados com os requisitos normativos nacionais e internacionais para a manutenção da qualidade da água. Os resultados apontaram que Cd e Fe apresentaram concentrações acima dos limites estabelecidos pela legislação pertinente. Houve diferença significativa com relação à sazonalidade para o Cd e com relação à localização espacial para o Fe.

Palavras-Chave – uso da terra, técnicas estatísticas, qualidade da água.

CADMIUM AND IRON PRESENCE IN WATER SAMPLES OF THE SIRIRI RIVER SUB-BASIN, IN STATE OF SERGIPE

Abstract – Activities associated to the land use, mostly agricultural activities, with an emphasis on sugar cane and pasture, as well as the industries and the mineral exploration (petroleum and potassium) constantly affect the Siriri River sub-basin. This study's objective was to evaluate the presence of cadmium (Cd) and iron (Fe) in water samples of the Siriri River sub-basin and its connection with the land use. Data of Cd and Fe concentrations were used referring to samplings realized on five points distributed on the sub-basin. For data interpretation, statistical techniques and analysis of variance (ANOVA) were used considering factors as seasonality and spatial location. Furthermore, the concentrations values were compared to the national and international regulatory requirements for the water's quality maintenance. The results indicated that Cd and Fe showed concentrations above the limits established by the pertinent legislation. There were significant differences concerning the seasonality to the Cd and concerning the spatial location to the Fe.

Keywords – land use, statistical techniques, water quality.

INTRODUÇÃO

As alterações no uso e ocupação do solo associadas ao processo de urbanização acelerado têm provocado sérios impactos às bacias hidrográficas brasileiras. Entre as substâncias inseridas nos

¹ Bacharela em Engenharia Ambiental e Sanitária; shalanacarvalho@hotmail.com.

² Pesquisador Embrapa Tabuleiros Costeiros, Avenida Beira Mar 3250, Jardins, Aracaju - SE, 49025-040; marcus.cruz@embrapa.br.

³ Pesquisador Embrapa Tabuleiros Costeiros, Avenida Beira Mar 3250, Jardins, Aracaju – SE, 49025-040; julio.amorim@embrapa.br.

⁴ Professor, UFCG-PB, C.Postal 505 CEP: 58.100-970, Campina Grande – PB. Fone (83) 3310-1156. ricardoaragao@yahoo.com.

⁵ Bolsista PIBIC Embrapa Tabuleiros Costeiros, Avenida Beira Mar 3250, Jardins, Aracaju - SE, 49025-040; paulovin@live.com





corpos hídricos pelos processos causadores desses impactos, encontram-se os metais pesados, metais traço ou elementos traço, que podem ser transportados para as águas superficiais por vias diversas, incluindo fontes pontuais de águas residuais e resíduos sólidos urbanos e industriais, drenagem de áreas de mineração e fontes difusas, como o escoamento urbano e agrícola (Elder, 1988).

A poluição por metais em ambiente aquático e a consequente absorção na cadeia alimentar pelos organismos aquáticos e pelo ser humano pode resultar em uma série de distúrbios que podem comprometer a qualidade do ecossistema e a saúde humana (Obaroh *et al.*, 2015). Dentre os metais traço, substâncias como cádmio e ferro destacam-se devido à diversidade de atividades e usos nos quais encontram-se inseridos e seus efeitos sobre o ser humano e o meio ambiente.

O cádmio é oriundo principalmente de atividades humanas como a queima de carvão mineral, resíduos industriais e domésticos, processos de mineração e refino de metais, além do uso na indústria agroquímica. Por ser um elemento bioacumulativo, pode se concentrar nas plantas, em animais e, por consequência, atingir o homem e se acumular no organismo humano por longo tempo. A toxicidade do cádmio se expressa em vários órgãos e tecidos, entretanto os órgãos-alvo são os rins e o fígado. (Chasin e Cardoso, 2003).

O ferro, por sua vez, tem suas concentrações elevadas nas águas superficiais nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e a ocorrência de processos de erosão das margens (CETESB, 2009). Além disso, o aumento da atividade industrial, o uso excessivo de fertilizantes, a aplicação de lodo de esgoto e a disposição de resíduos sólidos sobre superfícies, de modo geral, geram escoamento superficial contaminado, que eventualmente terá contato com um corpo hídrico. No ser humano, o excesso de ferro afeta os mecanismos imunológicos e pode provocar distúrbios endócrinos e cardiovasculares (Lima, 2003). Ou seja, boa parte das ações antrópicas em bacias hidrográficas promovem a liberação de metais pesados que são danosos para fauna e flora bem como para os seres humanos que dependem destes elementos.

A sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri possui em seu território diversas atividades com potencial de liberação de metais e geração de impactos sobre seus recursos hídricos. Dentre essas atividades, destacam-se a exploração mineral (com enfoque para potássio e petróleo), a agropecuária (com predominância da cana-de-açúcar e criação de gado/pastagens) e atividades industriais, que envolvem principalmente a fabricação de fertilizantes. A essas atividades soma-se o impacto provocado pelo descarte de resíduos sólidos e lançamento de efluentes domésticos diretamente nos rios.

Nesse sentido, esse estudo objetivou avaliar a presença de cádmio e ferro em amostras da água da sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri e sua relação com as características de uso e ocupação do solo, bem como analisar a concordância das concentrações desses metais na água do Rio Siriri com os limites estabelecidos pela legislação, além de verificar, por meio de análises estatísticas, a significância dos dados e a relação entre as concentrações dos metais analisados e a variabilidade sazonal e espacial.

MATERIAL E MÉTODOS

A sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri encontra-se inserida na bacia hidrográfica do Rio Japaratuba, no estado de Sergipe, entre as coordenadas geográficas 37º12'52" O, 10º24'20" S e 36º54'22" O, 10º45'44" S, conforme ilustra a Figura 1. Seu território abrange parcialmente os municípios de Divina Pastora, Maruim, General Maynard, Santo Amaro das Brotas, Carmópolis, Nossa Senhora das Dores, Siriri, Capela e Rosário do Catete, perfazendo uma área total de 431,36 km² (SEMARH, 2014).





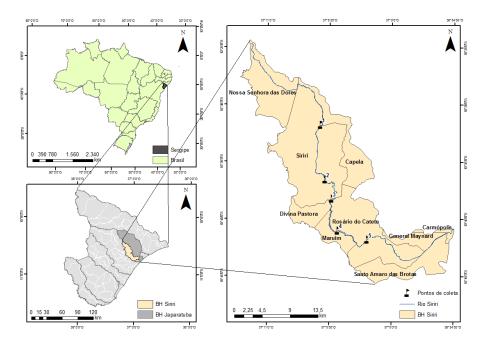


Figura 1 – Localização espacial da sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri.

Segundo Cruz *et al.* (2012), na sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri estão presentes os solos do tipo Latossolo, Neossolo, Vertissolo e Argissolo, sendo esse último encontrado em cerca de 65% do território e dotado de uma baixa capacidade de infiltração, com textura areno-argilosa (Ribeiro *et al.*, 2011). Sua temperatura média anual é de 25°C e precipitação anual média de 1.500 mm próximo à sua foz e cerca de 700 mm na sua porção extrema noroeste, com período chuvoso concentrado nos meses de maio a agosto (Cruz *et al.*, 2012).

As campanhas de coleta de água do Rio Siriri foram realizadas no período de novembro de 2014 a outubro de 2015, com frequência mensal, em cinco pontos na sub-bacia para análise das concentrações de Cd e Fe. A localização dos pontos, indicada na Figura 1, foi escolhida considerandose a diversidade das características de uso e cobertura do solo a fim de verificar a influência das atividades desenvolvidas no entorno do Rio Siriri sobre a qualidade da sua água.

Ressalta-se que, além do estudo relativo ao efeito do uso do solo sobre a qualidade da água do Rio Siriri, foi realizada a análise da influência da sazonalidade sobre a presença dos metais estudados na água, visto que este é um importante fator que pode exercer influência sobre a variação temporal das fontes de contaminação do rio. Para tanto, foram considerados os períodos seco e úmido, correspondentes aos meses de outubro a março e de abril a setembro, respectivamente, de acordo com o regime de chuvas local.

As amostras da água do Rio Siriri foram analisadas pelo Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS), instituto acreditado pelo INMETRO, de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Rice *et al.*, 2012), para a determinação das concentrações de Cd e Fe nos pontos de coleta.

Os dados das concentrações de Cd e Fe foram analisados estatisticamente por meio do *software* R versão 3.3.1. Foram utilizadas ferramentas da estatística descritiva para fins de comparação entre as concentrações identificadas para os metais traço e seus limites, estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) para os corpos d'água de classe 2, pela USEPA (USEPA, 2009) para a manutenção da vida aquática, pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) e pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) quanto aos padrões de potabilidade.





Para uma maior precisão na análise dos dados, foi aplicada a análise de variância (ANOVA) ao nível de significância de 5% (p < 0.05), a fim de avaliar o comportamento das concentrações de Cd e Fe em relação aos fatores sazonalidade e localização espacial. Para as concentrações médias de metais que apresentaram uma diferença estatisticamente significativa pela ANOVA (p < 0.05), foi realizada a comparação das médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Em paralelo às análises estatísticas, foram utilizadas técnicas de geoprocessamento para a avaliação da influência do uso da terra na qualidade da água do Rio Siriri. Para tanto, foi utilizado o *software* ArcGIS versão 10.4.1 por meio do qual foi efetuada a espacialização dos dados sobre a presença de indústrias e exploração mineral na sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri extraídos de SEMARH (2014). Ademais, foi utilizada a classificação dos usos do solo obtida por Gonçalves (2016) para verificar possíveis relações entre as concentrações de Cd e Fe em cada ponto de coleta e os respectivos usos da terra identificados no seu entorno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estatísticos obtidos para o conjunto de dados referentes às concentrações de Cd e Fe são apresentados na Tabela 1.

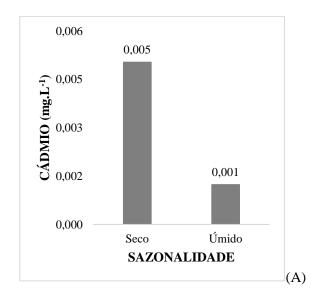
Tabela 1 - Estatística descritiva dos dados de metais analisados.

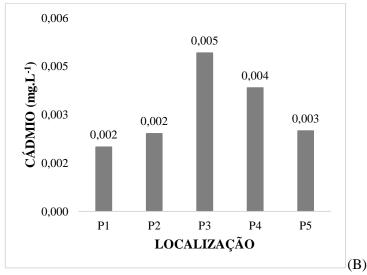
		Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
C	Cd	0,003	0,001	0,020	0,005	1,647
F	⁷ e	1,838	0,110	3,790	1,208	0,657

 $\overline{\text{Cd (mg.L}^{-1})}$ – cádmio; Fe (mg.L⁻¹) – ferro.

As concentrações de Cd estiveram, em média, acima dos limites máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 para os corpos d'água de classe 2 (0,001 mg.L⁻¹) e pela USEPA para a manutenção da vida aquática (0,002 mg.L⁻¹). O Fe apresentou concentrações acima do permissível pela USEPA para a manutenção da vida aquática (1 mg.L⁻¹) e, com relação aos padrões de potabilidade estabelecidos pela OMS, esteve acima do limite de tolerância para a água destinada ao consumo humano (0,3 mg.L⁻¹).

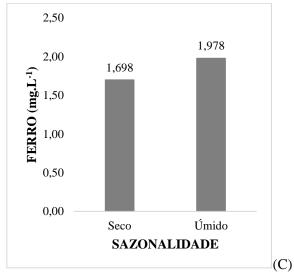
A influência da sazonalidade e da localização espacial pode ser observada na Figura 2.











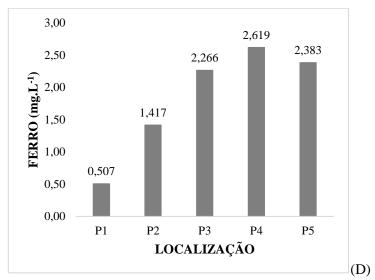


Figura 2 - Representação gráfica da variação das concentrações médias de cádmio com relação aos fatores (A) sazonalidade e (B) localização espacial e de ferro em relação aos fatores (C) sazonalidade e (D) localização espacial.

A concentração de Cd esteve maior no período seco do que no período úmido, o que demonstra ser provável que a via de entrada do metal na água do rio não tenha relação com o escoamento superficial devido à chuva. Esse fato levanta a hipótese de que a presença deste metal seja devida a fontes pontuais, como o lançamento de efluentes sem tratamento resultantes das diversas atividades desenvolvidas no entorno do rio. Quanto ao fator localização, em todos os pontos a concentração esteve acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (0,001 mg.L⁻¹ Cd). As concentrações de Cd ultrapassaram os limites toleráveis pela USEPA para manutenção da vida aquática (0,002 mg.L⁻¹) nos pontos P3, P4 e P5 e o padrão de potabilidade determinado pela OMS (0,003 mg.L⁻¹) nos pontos P3 e P4. O ponto P3 foi o ponto crítico, cuja concentração pode ser atribuída à presença de grandes usinas, da extração de petróleo e à existência de um lixão nas proximidades do local.

Para o Fe, no tocante à sazonalidade, o período úmido apresentou uma concentração maior que o seco. Esse fato pode ser atribuído ao carreamento de solo provocado pelo escoamento superficial no período chuvoso. Com relação à localização dos pontos de coleta, houve um aumento da concentração de Fe na água do ponto P1 para o P4, com uma pequena diminuição no P5. O aumento gradativo do metal ao longo do curso do rio pode ter contribuição do uso de fertilizantes nas culturas agrícolas presentes no seu entorno, uma vez que o Fe é comumente encontrado na composição desses produtos, como também que devido à falta da mata ciliar, boa parte do material em suspensão no escoamento superficial chegará aos corpos hídricos, na maioria dos trechos desta bacia.

A Resolução CONAMA 357/05 não estabelece limites para a concentração de Fe total nos corpos hídricos. Contudo, a presença de Fe na água do Rio Siriri esteve acima da concentração máxima permitida pela USEPA para manutenção da vida aquática (1 mg.L⁻¹) nos pontos P2, P3, P4 e P5. Em relação aos padrões de potabilidade, as concentrações de Fe estiveram acima do tolerável pelo Ministério da Saúde e pela OMS (0,3 mg.L⁻¹).

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos pela ANOVA.

Pela ANOVA, verificou-se que para o Cd houve diferença significativa para o fator sazonalidade no que se refere à qualidade da água. Para o fator localização, não houve significância para a diferença entre os valores médios relativos à qualidade da água em cada ponto de coleta para esse metal.





Tabela 2 - Análise de variância dos dados de metais com relação aos fatores sazonalidade e localização.

	Fator Sazonalidade		Fator Localização					
Variáveis	Seco	Úmido	P1	P2	P3	P4	P5	
C4	$0,005^{a}$	0,001 ^b	0,002a	0,002a	$0,005^{a}$	0,004 ^a	0,003 ^a	
Cd	(0,006)	(0,003)	(0,004)	(0,004)	(0,006)	(0,006)	(0,005)	
Fe	1,698 ^a	1,978 ^a	0,507a	1,417 ^{ab}	2,266 ^{bc}	2,619 ^c	2,383bc	
ге	(1,249)	(1,168)	(0,793)	(0,799)	(1,099)	(0,947)	(1,065)	

Cd (mg.L⁻¹) – cádmio; Fe (mg.L⁻¹) – ferro. P1 – ponto 1; P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – ponto 4; P5 – ponto 5. a, b, c – índices que simbolizam a diferença significativa para o fator considerado (p < 0.05).

O Fe não apresentou diferença significativa no que se refere à qualidade da água com relação à sazonalidade. No entanto, com relação à localização espacial houve diferenças significativas relativamente à qualidade da água do ponto P1 em comparação aos pontos P3, P4 e P5. A água do ponto P2 foi significativamente diferente daquela do ponto P4. Já a água do ponto P3 foi significativamente diferente apenas da água do ponto P1. A água do ponto P4 teve diferença significativa com relação àquelas dos pontos P1 e P2. Por sua vez, a água do ponto P5 foi significativamente diferente apenas daquela do ponto P1.

Como suporte à interpretação da influência do uso e ocupação da terra sobre a qualidade da água do Rio Siriri, foram utilizados os mapas de uso e cobertura do solo e de processos industriais, representados na Figura 3.

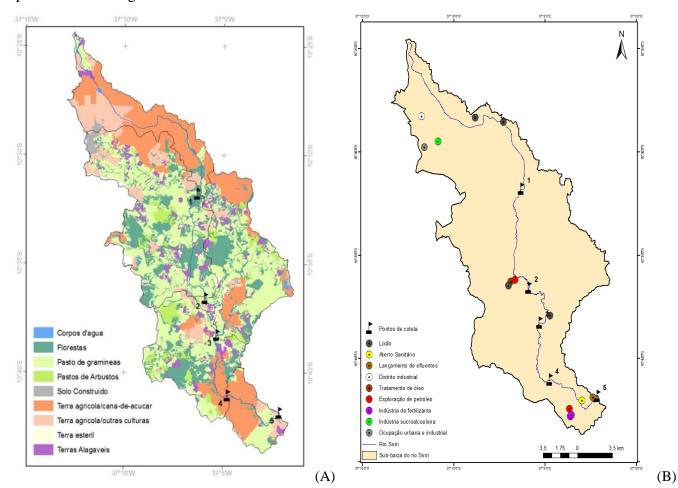


Figura 3 - Localização dos pontos de coleta, (A) uso e cobertura do solo (Gonçalves, 2016) e (B) indústrias e outros processos na sub-bacia do rio Siriri.





O ponto P1 está localizado numa região com predominância do cultivo de cana-de açúcar. A aplicação de fertilizantes nessas áreas agrícolas pode ser uma das contribuições para as concentrações de Fe identificadas nesse ponto. Além disso, alguns lixões são encontrados a montante do P1, o que pode ter influenciado nas concentrações de Fe, devido à presença de lixo doméstico, e nas concentrações de Cd, presentes na composição de baterias que são comumente descartadas de forma irregular junto ao resíduo comum. A montante dos pontos P2 e P3 encontram-se lixões, cujo resíduo presente pode ter influenciado nas concentrações de Cd e Fe identificadas nesses pontos. O ponto P4 encontra-se em uma área onde predomina o cultivo de cana-de-açúcar. O uso de fertilizantes nessas áreas de cultivo pode ter contribuído para as concentrações de Fe identificadas no ponto. Além disso, existem poços de petróleo nesta região o que pode contribuir com concentrações de Cd. Nas proximidades do ponto P5 encontram-se indústrias de fertilizantes, exploração de petróleo, além do lançamento de efluentes domésticos, atividades que podem ter contribuído para as concentrações de metais detectadas nesse ponto.

As características de uso e ocupação do solo na sub-bacia do rio Siriri são potencialmente causadoras de impactos ambientais e certamente contribuem para as concentrações de Cd e Fe identificadas na água do rio Siriri. A predominância de áreas agrícolas e pastagens associada às atividades de mineração e exploração de petróleo, além da presença de indústrias e centros urbanos, são atividades com potencial de contribuição para a presença dos metais analisados na água.

CONCLUSÃO

A análise estatística dos dados de Cd e Fe indicou que em determinados pontos a água da subbacia do Rio Siriri teve sua qualidade afetada pelas contribuições advindas das atividades antrópicas desenvolvidas em seu entorno.

O valor médio das concentrações de Cd esteve acima dos limites máximos estabelecidos pela CONAMA 357/2005 para corpos de água doce de classe 2. Nos pontos P3, P4 e P5 as concentrações ultrapassaram os limites determinados pela USEPA para manutenção da vida aquática. Com relação à potabilidade da água, as concentrações de Cd estiveram acima do padrão estabelecido pela OMS nos pontos P3 e P4. O ponto P3 foi identificado como ponto crítico, cujos teores elevados de Cd podem ser atribuídos à presença de grandes usinas, da extração de petróleo e à existência de um lixão nas proximidades do ponto, uma vez que estas atividades possuem potencial para liberação desse metal.

O valor médio das concentrações de Fe ultrapassou os limites determinados pela USEPA para a manutenção da vida aquática e esteve acima dos padrões de potabilidade estabelecidos pelo Ministério da Saúde e pela OMS. As concentrações de Fe foram críticas no ponto P4, resultado que pode ser atribuído ao uso de fertilizantes, visto que há a predominância do cultivo de cana-de-açúcar nas proximidades do local. Outro fator que pode ter contribuído para a alta concentração de Fe no ponto P4 é a erosão identificada no local, visto que os solos areno-argilosos possuem alto teor de Fe.

A análise de variância indicou uma influência significativa da sazonalidade sobre as concentrações de Cd, o que indica que a precipitação e o escoamento superficial foram fatores relevantes enquanto mecanismos de entrada de Cd na água. Com relação à localização espacial, foi identificada uma influência significativa desse fator sobre as concentrações de Fe, o que indica que os diferentes usos do solo foram os fatores predominantes sobre a presença desse metal na água.

Diante da pressão exercida pelas atividades desenvolvidas na sub-bacia hidrográfica do Rio Siriri sobre sua qualidade ambiental, é importante que seja realizado o monitoramento constante dos





parâmetros de qualidade da água a fim de assegurar a manutenção de suas características naturais e dos padrões requeridos para seus usos preponderantes.

REFERÊNCIAS

BRASIL (2005). *Resolução CONAMA nº 357/2005*, *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, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 18 mar. 2005, p.58-63.

BRASIL (2011). Ministério da Saúde. *Portaria nº* 2.914, *de* 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água par a consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p.39.

CETESB (2009) - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo. São Paulo.* Disponível em: http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/variaveis.pdf>. Acesso em: 12 set. 2016.

CHASIN, A. A. da M. e CARDOSO, L. M. M. Cádmio. In: AZEVEDO, F. A. e CHASIN, A. A. da M. (Edit.) (2003). *Metais: gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Editora Atheneu, p.263-298.

CRUZ, M. A. S.; AMORIM, J. R. A.; ARAGÃO, R.; GOMES, L. J.; MARQUES, M. N.; SANTOS, R. C.; VIANA, R. D.; SOUZA, R. A.; SOUZA, A. M. B.; SILVA, R. R. S.; MOTA, P. V. M. (2012). *Base de dados do Projeto Japaratuba*. Brasília - DF: Embrapa. 1 DVD.

GONÇALVES, A. de A. (2016). *Avaliação da qualidade das águas na sub-bacia hidrográfica do rio Siriri/SE*. 80p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) — Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

OBAROH, I. O.; ABUBAKAR, U.; HARUNA, M. A.; ELINGE, M. C. (2015). *Evaluation of some Heavy Metals Concentration in River Argungu*. Journal of Fisheries and Aquatic Science, v.10, p.581-586.

RIBEIRO, D. de M.; ROCHA, W. de J. S. da F.; GARCIA, A. J. V. (2011). *Modelagem da potencialidade hídrica das águas subterrâneas da sub-bacia do rio Siriri, Sergipe, Brasil, com base em Sistema de Informações Geográficas e técnicas de Sensoriamento Remoto.* Ambi-Agua, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 206-231.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. (Eds.) (2012). 22th. ed. *Standards methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC: American Public Health Association. 1496 p.

SEMARH (2014) - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos. *Atlas digital sobre recursos hídricos de Sergipe*. Aracaju. 1 CD-ROM.

USEPA (2009) – U.S. Environmental Protection Agency. *National recommended water quality criteria - Aquatic Life Criteria Table*. Disponível em: https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table#table>. Acesso em: 30 mai. 2017.

WHO (2011) – World Health Organization. *Guidelines for Drinking-water Quality, fourth edition*. (ISBN 978 92 4 154815 1). 564p. Disponível em: < http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/>. Acesso em: 27 set. 2016.