



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

MATHEUS MENDES REIS

**IMPACTOS DE METAIS PESADOS PRESENTES NA ÁGUA E
ESGOTO TRATADO USADOS PARA IRRIGAÇÃO DE ÁREA
SITUADA NA BACIA DO RIO VIEIRA E EM SISTEMA DE
CULTIVO DE MILHETO (*Pennisetum glaucum*)**

CAMPINAS

2020

MATHEUS MENDES REIS

**IMPACTOS DE METAIS PESADOS PRESENTES NA ÁGUA E
ESGOTO TRATADO USADOS PARA IRRIGAÇÃO DE ÁREA
SITUADA NA BACIA DO RIO VIEIRA E EM SISTEMA DE
CULTIVO DE MILHETO (*Pennisetum glaucum*)**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, na área de Água e Solo.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo José da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo David Tuffi Santos

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO MATHEUS MENDES REIS, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ARIOVALDO JOSÉ DA SILVA.

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R277i Reis, Matheus Mendes, 1990-
Impactos de metais pesados presentes na água e esgoto tratado usados para irrigação de área situada na bacia do rio Vieira e em sistema de cultivo de milheto (*Pennisetum glaucum*) / Matheus Mendes Reis. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Ariovaldo José da Silva.
Coorientador: Leonardo David Tuffi Santos.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Solo - Contaminação. 2. Águas - Poluição. 3. Água - Reuso. 4. Águas residuais de irrigação. 5. Ciência do solo. I. Silva, Ariovaldo José da, 1966-. II. Tuffi Santos, Leonardo David. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Impacts of heavy metals presented in the water and treated sewage used for irrigation of an area located in the Vieira River basin and a millet (*Pennisetum glaucum*) cultivation system

Palavras-chave em inglês:

Soil - Contamination
Waters - Pollution
Water - Reuse
Irrigation wastewater
Soil Science

Área de concentração: Água e Solo

Titulação: Doutor em Engenharia Agrícola

Banca examinadora:

Ariovaldo José da Silva [Orientador]
Edson Eiji Matsura
Antônio Pires de Camargo
Rodinei Facco Pegoraro
Fernando Colen

Data de defesa: 28-09-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Agrícola

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-2100-2438>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2587873527950848>

Este exemplar corresponde à redação final da **Tese de Doutorado** defendida por **Matheus Mendes Reis**, aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de setembro de 2020, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.

Prof. Dr. Ariovaldo José da Silva – Presidente e Orientador
Faculdade de Engenharia Agrícola / UNICAMP

Dr. Edson Eiji Matsura – Membro Titular
Faculdade de Engenharia Agrícola / UNICAMP

Prof. Dr. Antônio Pires de Camargo – Membro Titular
Faculdade de Engenharia Agrícola / UNICAMP

Prof. Dr. Rodinei Facco Pegoraro – Membro Titular
Instituto de Ciências Agrárias / UFMG

Prof. Dr. Fernando Colen – Membro Titular
Instituto de Ciências Agrárias / UFMG

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por mais está conquista e por estar presente em todos os momentos da minha vida, direcionando meus passos e iluminando e protegendo minha caminhada.

Aos meus pais, Maria José e Lamartine, pelo companheirismo, dedicação e apoio em todos os momentos da minha vida. O amor, dedicação, esforço e sacrifício de vocês foram fundamentais para tornar essa conquista possível.

À minha namorada, Érika, pelo companheirismo, amor, parceria e colaboração na execução dos trabalhos. A sua presença e apoio nos momentos felizes e difíceis tornaram essa caminhada mais fácil e alegre.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), por meio da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI), por toda sua infraestrutura fornecida para o desenvolvimento do projeto e para a formação profissional.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), por meio do Instituto de Ciências Agrárias (ICA), pela infraestrutura fornecida para o desenvolvimento do projeto.

Aos professores e funcionários da FEAGRI / UNICAMP e do ICA / UFMG, em especial, ao meu orientador, Prof. Ariovaldo José da Silva, e ao meu coorientador, Prof. Leonardo David Tuffi Santos. Graças às orientações, confiança, dedicação, compreensão e amizade de vocês, a realização deste trabalho foi possível.

Aos familiares, amigos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão dessa importante etapa da minha vida. Em especial, Christine (madrinha), Patrícia (prima), Patrick (primo), Julia (tia), Vilma (tia), Robson (tio), Neta (amiga), Arlete (amiga), Leia (irmã), Tânia (sogra e amiga), Gilmar (sogro e amigo) e Gabi (cunhada e amiga).

Aos colegas e amigos; Rodrigo, Luan, William, Leonardo e Guilherme; pelo auxílio na execução dos trabalhos e pela amizade.

À Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA) pela disponibilidade em ceder a água residuária tratada utilizada nos experimentos.

Ao CNPq. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), bolsa processo nº 140147/2017-9.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

RESUMO

O uso de águas residuárias na agricultura é uma prática generalizada no mundo, principalmente por reduzir a demanda de água doce na irrigação, evitar a contaminação de águas superficiais e fornecer nutrientes essenciais às plantas. No entanto, as concentrações excessivas de sais, metais e compostos orgânicos tóxicos são problemas críticos relacionados à qualidade da água residuária usada na irrigação. O objetivo deste trabalho foi avaliar os impactos ambientais da água residuária tratada (ART) na bacia do rio Vieira e gerar dados relevantes, necessários para a gestão eficaz desse efluente na irrigação do milho. O rio Vieira é o receptor final da ART da cidade de Montes Claros. O trabalho foi realizado em duas etapas, sendo que a primeira avaliou o estado de contaminação e poluição por As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn da água e dos sedimentos ao longo do rio Vieira, além de áreas agrícolas irrigadas com a água desse rio a montante e a jusante da cidade de Montes Claros, MG. Na segunda etapa, foram avaliados os efeitos do uso de ART na irrigação de plantas de milho em solo argiloso e franco arenoso. Esse ensaio foi realizado em esquema fatorial 5 x 2, sendo cinco níveis de diluição da ART aplicada via irrigação (0, 25, 50, 75 e 100%), com dois tipos de solo (argiloso e franco arenoso). As concentrações de Cu e Ni detectadas na água do rio Vieira foram superiores aos limites de referência de toxicidade e restringem o seu uso para irrigação em alguns trechos do rio. A descarga de água residuária no rio Vieira aumentou a teor de metais nos sedimentos do rio, principalmente nas regiões mais próximas à Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Montes Claros. O fator de contaminação, índice de carga de poluição, índice de geoacumulação, e o coeficiente e índice de risco ecológico indicaram contaminação e poluição do rio Vieira e de área irrigada com água desse rio por metais a jusante da cidade de Montes Claros. O As foi o único metal que apresentou fator de transferência (TF) maior que os valores generalizados encontrados na literatura. O uso da ART proveniente da ETE de Montes Claros aumentou a produção de massa seca e a absorção de nutrientes nas plantas de milho, devido ao aumento da disponibilidade de nutrientes, capacidade de troca catiônica e saturação por base nos solos argiloso e franco arenoso. No entanto, o aumento da concentração de ART na água de irrigação contribuiu para o aumento da salinização e sodificação e do acúmulo de As e Zn no solo independentemente da classe textural. Portanto, o uso de ART na irrigação de milho é uma alternativa para reduzir o descarte de efluentes no rio Vieira, porém recomenda-se o uso das concentrações 75 e 100% de ART na irrigação de solo argiloso e solo franco arenoso, respectivamente.

Palavras-chave: efluente; contaminação; reúso de água; salinização do solo; textura do solo.

ABSTRACT

The wastewater use in agriculture is a widespread practice in the world, mainly because it reduces the demand for freshwater in irrigation, prevents contamination of surface water, and provides essential nutrients to plants. However, excessive concentrations of salts, metals, and toxic organic compounds are critical problems related to the quality of wastewater used in irrigation. The objective of this work was to evaluate the environmental impacts of treated wastewater (TWW) in the Vieira River basin and to generate relevant data, necessary for the effective management of this effluent in the millet irrigation. The Vieira River is the final receiver of TWW of the Montes Claros city. The work was carried out in two stages. In the first stage, the state of contamination and pollution by As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn from water and sediments along the Vieira River and agricultural areas irrigated with the water of this river upstream and downstream of the city of Montes Claros, MG were evaluated. In the second stage, the effects of using TWW on the millet irrigation in clay soil and sandy loam soil were evaluated. This test was carried out in a 5 x 2 factorial scheme, with five dilution levels of TWW applied via irrigation (0, 25, 50, 75, and 100%), with two types of soil (clay and sandy loam). The concentrations of Cu and Ni in the Vieira River water were higher than the toxicity reference limits and restricted the use of this water for irrigation in some sites of the river. The discharge of wastewater in the Vieira River increased the metal content in the river sediments, mainly in the regions closest to the Wastewater Treatment Plant (WTP) of the city of Montes Claros. The contamination factor, pollution load index, geo-accumulation index, and the coefficient and factor of ecological risk indicated contamination and pollution of the Vieira River and of area irrigated with water from this river by metals downstream from the city of Montes Claros. The As was the only metal that presented a transfer factor (TF) higher than the widespread values found in the literature. The use of TWW from the Montes Claros WTP increased the production of dry matter and the absorption of nutrients in millet plants, due to increased availability of nutrients, cation exchange capacity and saturation based on clay soil and sandy loam soil. However, increasing the TWW concentration in irrigation water also increased salinization and sodification and the accumulation of As and Zn in soils, regardless of textural class. Therefore, the TWW use for millet irrigation is an alternative to reduce the discharge of effluents in the Vieira River; however, it is recommended to use 75 and 100% concentrations of ART in the irrigation of clay soil and sandy loam soil, respectively.

Keywords: effluent; contamination; soil salinization; soil texture; water reuse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPITULO 2. Contaminação por Metais Presentes na Água e em Sedimentos do Rio Vieira, Montes Claros, Brasil

- Figura 1.** Mapa de localização dos pontos amostrais ao longo do rio Vieira. _____ 22
- Figura 2.** Índice de carga de poluição (PLI) de metais em sedimentos de fundo do rio Vieira. _____ 31
- Figura 3.** Índices de geoacumulação (Igeo) de metais em sedimentos de fundo do rio Vieira. _____ 32
- Figura 4.** Dendrograma hierárquico dos locais de amostragem de sedimentos de fundo do rio Vieira. _____ 33
- Figura 5.** Dendrograma hierárquico dos metais encontrados nos sedimentos de fundo do rio Vieira. _____ 33
- Figura 6.** Resultado da análise de componentes principais (PCA) considerando os dois primeiros fatores de variação (VF). _____ 34

CAPITULO 3. Metais Pesados em Solos e Plantas Forrageiras Irrigadas com Água do Rio Vieira, Montes Claros, Brasil, Contaminada com Efluentes de Esgoto

- Figura 1.** Mapa de localização da área de estudo _____ 40

CAPITULO 4. Uso de Água Residuária Tratada na Irrigação: Aspectos Produtivos e Nutricionais de Milheto e Propriedades Químicas de Solo Argiloso e Franco Arenoso

- Figura 1.** Representação esquemática da metodologia _____ 53
- Figura 2.** Efeito do aumento da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos na massa seca da parte aérea (a) e de raízes (b) de plantas de milheto. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente. _____ 58
- Figura 3.** Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no teor de N (a), P (b), K (c e f), Mg (c e i), Ca (d), S (e), Cu (g) e Zn (h) em folhas de milheto. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente. Os níveis máximos de P, K, Mg, Ca, S, Cu e Zn toleráveis por bovinos são de 0,7%, 2%, 0,6%, 1,5%, 0,4%, 40 mg kg⁻¹ e 500 mg kg⁻¹, respectivamente, segundo NRC (2005). _____ 59

Figura 4. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no pH (a), teor de MO (b), P (c), K (d), Ca (e e f), Mg (g), SB (h), CTC (i) no solo. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente. _____ 60

Figura 5. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no teor de Na na parte aérea (a), raízes (b e g) e solo (c e h); na condutividade elétrica (EC) (d e i); na razão de adsorção de sódio (RAS) (e e j); e na porcentagem de sódio trocável (PST) (f e k) do solo. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente. 62

Figura 6. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e dos solos argiloso (CS) e franco arenoso (SLS) nos escores das variáveis canônicas CV 1 (a) e CV 2 (b), e correlação de Pearson entre variáveis canônicas (CV 1 e CV 2) e todas as variáveis resposta analisadas (c). _____ 65

CAPITULO 5. Irrigação com Água Residuária Tratada e a Contaminação por Metais em Solos Tropicais

Figura 1. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no teor de Zn (a); As (b); e As, Cr, Cu, Ni e Pb (c) no solo. As letras minúsculas diferentes acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART; e as letras maiúsculas diferentes acima das colunas e o * ao lado do símbolo do metal indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre os tipos de solo. _____ 75

Figura 2. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no índice de carga de poluição (PLI) de metais em solo argiloso e solo franco arenoso. _____ 77

Figura 3. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e dos solos argiloso (CS) e franco arenoso (SLS) nos escores das variáveis canônicas CV 1 (a) e CV 2 (b). _____ 80

ANEXOS

Figura S1. Quantidade de água usada na irrigação (mL vaso^{-1}) das plantas de milho durante o experimento. _____ 98

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2. Contaminação por Metais Presentes na Água e em Sedimentos do Rio Vieira, Montes Claros, Brasil

Tabela 1. Classificação do nível de poluição em função do Índice de Geoacumulação (Igeo).	25
Tabela 2. Concentração de metais ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água do rio Vieira e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) permitida em água.	26
Tabela 3. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações médias de As, Cu, Ni e Zn, Condutividade Elétrica (CE) e pH da água.	27
Tabela 4. Concentração de metais (mg kg^{-1}) em amostras de sedimento do fundo do rio Vieira.	28
Tabela 5. Comparação do teor de metais em sedimentos (mg kg^{-1}) com diferentes diretrizes e outros estudos no mundo.	29
Tabela 6. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações médias de metais na água e no sedimento de fundo do rio Vieira.	30
Tabela 7. Fatores de contaminação (CF) de metais em sedimentos de fundo do rio Vieira.	31
Tabela 8. Carregamentos das variáveis experimentais em função dos componentes principais significativos para o conjunto de dados do rio Vieira.	34

CAPITULO 3. Metais Pesados em Solos e Plantas Forrageiras Irrigadas com Água do Rio Vieira, Montes Claros, Brasil, Contaminada com Efluentes de Esgoto

Tabela 1. Concentração de metais pesados ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água do rio Vieira usadas para irrigação das fazendas F1 e F2, e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) permitida em água. (n=3)	45
Tabela 2. Teor de metais pesados (mg kg^{-1}), fator de contaminação (CF) e índice de carga de poluição (PLI) em amostras de solo irrigados com água do rio Vieira em duas fazendas (F1 e F2) (n = 8).	45
Tabela 3. Avaliação dos índices de geoacumulação (Igeo) e do potencial risco ecológico de poluição por metais em amostras de solo irrigado com água do rio Vieira em duas fazendas (F1 e F2) (n = 8).	47
Tabela 4. Teor de metais pesados (mg kg^{-1}) em plantas forrageiras irrigadas com água do rio Vieira em duas fazendas (F1 e F2) e fator de transferência (TF). (n = 8)	48

CAPITULO 4. Uso de Água Residuária Tratada na Irrigação: Aspectos Produtivos e Nutricionais de Milheto e Propriedades Químicas de Solo Argiloso e Franco Arenoso

Tabela 1. Concentração de elementos químicos presentes na água residuária tratada usada no experimento _____	54
Tabela 2. Características físicas e químicas dos solos usados no experimento _____	55
Tabela 3. Quantidade total de elementos químicos por vaso adicionados via irrigação em cada nível de diluição de água residuária tratada (ART) _____	56

CAPITULO 5. Irrigação com Água Residuária Tratada e a Contaminação por Metais em Solos Tropicais

Tabela 1. Concentração de metais presentes na água residuária tratada (ART) usada neste experimento e concentração máxima permitida em água. _____	70
Tabela 2. Características físicas e químicas dos solos usados no experimento _____	71
Tabela 3. Teor de metais presentes nos solos usados neste experimento e teor máximo permitido _____	71
Tabela 4. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no fator de contaminação (CF) de metais em solo argiloso e solo franco arenoso. _____	76
Tabela 5. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no índice de geoacumulação (Igeo) de metais em solo argiloso e solo franco arenoso. _____	78
Tabela 6. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no potencial risco ecológico de poluição por metais em solo argiloso e solo franco arenoso. _____	79
Tabela 7. Correlação de Pearson entre variáveis canônicas (CV 1 e CV 2) e todos os metais analisados neste experimento. _____	80

ANEXOS

Tabela S1. Condutividade elétrica (dS/m) e pH de amostras de água do rio Vieira. _____	97
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	14
1.1. OBJETIVOS	16
1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE	17
2. CONTAMINAÇÃO POR METAIS PRESENTES NA ÁGUA E EM SEDIMENTOS DO RIO VIEIRA, MONTES CLAROS, BRASIL	18
2.1. INTRODUÇÃO	20
2.2. MATERIAL E MÉTODOS	21
2.2.1. Área de estudo	21
2.2.2. Coleta de amostras	22
2.2.3. Análises químicas	23
2.2.4. Análises estatísticas	24
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
2.3.1. Contaminação por metais na água superficial	25
2.3.2. Contaminação por metais nos sedimentos	27
2.4. CONCLUSÕES	35
3. METAIS PESADOS EM SOLOS E PLANTAS FORRAGEIRAS IRRIGADAS COM ÁGUA DO RIO VIEIRA, MONTES CLAROS, BRASIL, CONTAMINADA COM EFLUENTES DE ESGOTO	37
3.1. INTRODUÇÃO	39
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	39
3.2.1. Área de estudo	39
3.2.2. Coleta de amostra	40
3.2.3. Análises químicas	41
3.2.4. Indicadores e análises estatísticas	42
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.3.1. Contaminação por metais da água do rio Vieira usado na irrigação	44
3.3.2. Contaminação por metais de solos irrigados com água do rio Vieira	45
3.3.3. Contaminação por metais de plantas irrigadas com água do rio Vieira	47
3.4. CONCLUSÃO	49
4. USO DE ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA NA IRRIGAÇÃO: ASPECTOS PRODUTIVOS E NUTRICIONAIS DE MILHETO E PROPRIEDADES QUÍMICAS DE SOLO ARGILOSO E FRANCO ARENOSO	50
4.1. INTRODUÇÃO	51

4.2.	MATERIAL E MÉTODOS	52
4.2.1.	Condições experimentais	52
4.2.2.	Caracterização da água da água residuária tratada e dos solos	53
4.2.3.	Instalação e gerenciamento do experimento	55
4.2.4.	Amostragem e análise de planta e solo	56
4.2.5.	Análise de dados	57
4.3.	RESULTADOS	57
4.3.1.	Produção de massa seca de milho	57
4.3.2.	Teor de macro e micronutrientes	58
4.3.3.	Propriedades químicas dos solos	60
4.3.4.	Salinização e sodificação do solo e teor de Na em plantas	61
4.4.	DISCUSSÃO	62
4.5.	CONCLUSÃO	67
5.	IRRIGAÇÃO COM ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA E A CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SOLOS TROPICAIS	68
5.1.	INTRODUÇÃO	69
5.2.	MATERIAL E MÉTODOS	70
5.2.1.	Localização e condições experimentais	70
5.2.2.	Caracterização da água residuária tratada e dos solos	70
5.2.3.	Instalação e manejo do experimento	71
5.2.4.	Determinação de metais nos solos após aplicação da ART	72
5.2.5.	Indicadores de poluição, análises de dados e procedimentos estatísticos	72
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.3.1.	Teor de metais no solo	74
5.3.2.	Indicadores de contaminação do solo	75
5.3.3.	Análise multivariada	79
5.4.	CONCLUSÃO	82
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
8.	ANEXOS	97
	ANEXO I	97
	ANEXO II	98
	ANEXO III	99
	ANEXO IV	104

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A rápida urbanização e industrialização das últimas décadas acompanhadas ao acelerado crescimento populacional em cidades com falta de infraestrutura contribuíram para o aumento da poluição de corpos d'água superficiais (LAROCCA *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2020). Para agravar esse problema, segundo as Nações Unidas, cerca de 80% de todas as águas residuais industriais e municipais dos países em desenvolvimento são liberadas no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio (UN-WATER, 2018).

A contaminação de sistemas aquáticos por metais pesados é particularmente preocupante devido à toxicidade, persistência e bioacumulação desses elementos químicos, além de seus efeitos nocivos documentados para a saúde humana (JORDANOVA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020). A contaminação das águas tratadas para o consumo humano por metais também é motivo de preocupação para países em desenvolvimento, pois as práticas de cloração, fervura e desinfecção solar, são ineficazes na remoção desses contaminantes.

Os metais pesados podem se acumular nos rios por meio de deposição atmosférica, águas residuais urbanas e escoamento agrícola e industrial (ZHOU *et al.*, 2020), e são encontrados na fase aquosa e sedimentos (SHYLESHCHANDRAN *et al.*, 2018). Normalmente, os metais pesados rapidamente decantam após entrada nos rios, o que torna a concentração desses elementos químicos maior no sedimento do que no corpo d'água dos sistemas fluviais. No entanto, os metais pesados depositados inicialmente nos sedimentos podem voltar à parte líquida do corpo d'água, devido a mudanças nas condições físico-químicas ou hidrológicas (LIANG *et al.*, 2015).

O rio Vieira é o principal receptor do esgoto doméstico e industrial da cidade de Montes Claros, MG, Brasil, maior cidade dessa região com aproximadamente 400.000 habitantes (IBGE, 2020) e o principal polo industrial e de serviços na bacia do rio Verde Grande. Esse rio faz parte da bacia do rio Verde Grande, uma das principais bacias do rio São Francisco, quinto maior rio do Brasil com 2.863 km de extensão. Antes de 2010, a cidade de Montes Claros não possuía estação de tratamento de esgoto e os efluentes domésticos eram lançados no rio Vieira sem nenhuma espécie de tratamento.

Dentre os métodos e tecnologias de tratamento de águas residuárias municipais e industriais, alguns se destacam pela alta eficiência de remoção de metais pesados, como filtração por membrana (KIM *et al.*, 2018), eletrocoagulação (AL-QODAH e AL-SHANNAG, 2017), remediação microbiana (AYANGBENRO e BABALOLA, 2017; LI e TAO, 2015), adsorção em carvão ativado (LI *et al.*, 2018), nanotecnologia de carbono (SHERLALA *et al.*,

2018) e vários adsorventes modificados (JIANG *et al.*, 2018; ZARE *et al.*, 2018). Atualmente, essas tecnologias estão sendo exploradas em muitos países desenvolvidos, porém, não são viáveis economicamente em países em desenvolvimento (JOSEPH *et al.*, 2019).

A reutilização segura de água residuária tratada na agricultura pode reduzir a quantidade de água doce necessária para irrigação, além de diminuir a contaminação de águas superficiais, pois a água residuária deixa de ser descartada em corpos d'água para ser utilizada na irrigação (ASANO, 1998). A menor demanda por água doce, a reciclagem de nutrientes e a redução na descarga de poluentes em corpos d'água são potenciais benefícios do uso de água residuária tratada na irrigação de culturas agrícolas.

A reutilização de águas residuárias na agricultura já é uma prática generalizada em diferentes partes do mundo (HELMECKE *et al.*, 2020). Estima-se que, pelo menos, 10% da população mundial consuma alimentos irrigados com efluentes e que mais de 20 milhões de hectares são irrigados com águas residuárias em todo o mundo (BOUGNOM *et al.*, 2020; MATEO-SAGASTA *et al.*, 2013; QURESHI *et al.*, 2016). Além disso, 44 países estão utilizando, aproximadamente, mais de 15 milhões de m³ dia⁻¹ de água recuperada para irrigação (WINPENNY *et al.*, 2010).

Em geral, as águas residuárias podem ser consideradas como fonte hídrica e nutricional excelente para as plantas e com disponibilidade durante todo o ano. Essas características tornam esse recurso valioso, principalmente em regiões com baixa disponibilidade hídrica e em cultivos com alta exigência nutricional. No entanto, as águas residuais são um recurso complexo e, embora possam ter muitos benefícios, a presença de elementos químicos e biológicos representam risco para a saúde humana e a qualidade ambiental.

A gestão inadequada da irrigação pode contribuir para problemas ambientais graves, especialmente em regiões áridas e semiáridas, onde as águas residuárias tendem a ser a principal fonte hídrica para a agricultura. O uso de efluentes na irrigação pode levar a impactos negativos nas propriedades físicas e químicas do solo, rendimento das culturas, qualidade das águas subterrâneas e superficiais e no ecossistema aquático. A magnitude dos impactos potenciais dependerá da concentração dos elementos contaminantes, da sua solubilidade e da toxicidade inerente. Outros fatores importantes são a taxa e frequência de aplicação das águas residuárias, a espécie cultivada, as propriedades e condições iniciais do solo, a vulnerabilidade de corpos d'água próximos à área irrigada e as condições climáticas. Em geral, os problemas críticos relacionados à qualidade química da água residuária usada na irrigação são concentrações excessivas de sais, metais pesados, nutrientes e compostos orgânicos tóxicos.

Medidas para mitigar os impactos do uso de águas residuárias na irrigação agrícola são essenciais para assegurar um bom rendimento das culturas e minimizar os riscos ambientais associados aos constituintes químicos e biológicos nas águas residuárias. Uma opção de gestão para mitigar tais impactos é a utilização dos efluentes em conjunto com água doce, se disponível, com objetivo de reduzir a taxa de aplicação dos constituintes químicos e biológicos nas lavouras irrigadas. Além disso, estudos que objetivam avaliar o impacto dessa água residuária no rio, receptor final desse resíduo, são fundamentais para avaliação dos impactos ambientais do efluente na bacia hidrográfica, fornecendo, assim, dados para execução de medidas que visem mitigar os impactos ambientais em bacias hidrográficas receptoras de efluentes.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os efeitos do efluente tratado de esgoto doméstico na contaminação por metais da bacia do Rio Vieira e gerar dados relevantes, necessários para gestão eficaz desse efluente como fonte de água de irrigação na produção de milho (*Pennisetum glaucum*). Para isso, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Avaliar o efeito das ações antrópicas e do descarte de água residuária: (i) no estado de poluição do rio Vieira, determinando as concentrações de metais pesados na água e sedimentos; (ii) na contaminação de áreas irrigadas com água do rio Vieira, determinando a concentração de metais pesado na água, no solo e nas plantas forrageiras.
- Avaliar o efeito da aplicação de efluente tratado de esgoto doméstico, em solo argiloso e arenoso: (i) na produção de massa seca e no teor de nutrientes nas plantas de milho; (ii) nas propriedades químicas e na salinização e sodificação dos solos argiloso e franco arenoso; e (iii) na presença de metais pesados em concentrações traços nos solos argiloso e franco arenoso.

1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está organizada em seis capítulos. No primeiro capítulo, encontra-se uma breve introdução e justificativa contendo as principais motivações que levaram ao desenvolvimento desse estudo, assim como os objetivos gerais e específicos. Os resultados encontrados foram organizados na forma de artigos científicos e estão apresentados no segundo, terceiro, quarto e quinto capítulo desta tese.

O segundo e terceiro capítulos apresentam uma análise da contaminação da bacia do rio Vieira por metais pesados, tendo em vista que esse rio é o principal receptor de esgoto doméstico e industrial tratados nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) da cidade de Montes Claros, MG, Brasil. Sendo que, no segundo capítulo, avaliou-se o estado de contaminação do rio Vieira, por meio da determinação das concentrações de metais pesados (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) na água e sedimento desse rio para identificação de possíveis fontes de poluição antropogênica. No terceiro capítulo, avaliou-se os efeitos da contaminação do rio Vieira em áreas irrigadas, por meio da determinação da concentração de metais pesados (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) no solo e nas plantas forrageiras irrigadas com a água desse rio.

O segundo capítulo deu origem ao artigo “*Metal Contamination of Water and Sediments of the Vieira River, Montes Claros, Brazil*” publicado na revista *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. E o terceiro capítulo originou o artigo científico “*Heavy metals in soils and forage grasses irrigated with Vieira River water, Montes Claros, Brazil, contaminated with sewage wastewater*” publicado na revista *Ambiente & Água*.

O quarto e quinto capítulos apresentam uma análise do uso da água residuária tratada na irrigação de milho (*Pennisetum glaucum*), o que objetivou verificar se o uso da água residuária na irrigação agrícola poderá ser uma alternativa para minimizar os impactos antropogênicos em bacias hidrográficas, incluindo a do rio Vieira. Sendo assim, no capítulo quatro, avaliou-se o efeito da aplicação da água residuária tratada, em solo argiloso e franco arenoso, na produção e no teor de nutrientes das plantas de milho, e na salinização e sodificação dos solos. No capítulo cinco, foi avaliado o efeito, da aplicação da água residuária tratada no teor de metais nos solos argiloso e franco arenoso.

Por fim, as considerações finais e recomendações geradas durante o desenvolvimento desta pesquisa são apresentadas no sexto capítulo. No anexo, encontram-se as autorizações das respectivas revistas para inclusão dos artigos na tese.

2. CONTAMINAÇÃO POR METAIS PRESENTES NA ÁGUA E EM SEDIMENTOS DO RIO VIEIRA, MONTES CLAROS, BRASIL

REIS, M.M.; TUFFI SANTOS, L.D.; DA SILVA, A.J.; DE PINHO, G.P; MONTES, W.G. Metal Contamination of Water and Sediments of the Vieira River, Montes Claros, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.77, p.527–536, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00666-1>

RESUMO

O rio Vieira é o principal receptor de efluente tratado de esgoto doméstico e industrial da cidade de Montes Claros, MG, Brasil. Até 2010, o esgoto doméstico da cidade era lançado nesse rio sem nenhum tipo de tratamento. Foram determinadas as concentrações de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de água e sedimentos em 8 locais ao longo do rio Vieira na estação seca de 2015. As concentrações de Cu, Ni e Zn detectadas na água em alguns pontos do rio Vieira foram superiores aos limites de referência de toxicidade. A concentração de Cu e Ni restringe o uso da água para irrigação em alguns pontos do rio. O nível de contaminação dos sedimentos foi avaliado por cinco abordagens, incluindo fator de contaminação (CF), índice de carga de poluição (PLI), índice de geoacumulação (Igeo), análise de Cluster (CA) e análise de componentes principais / análise de fatores (PCA/FA). Os resultados demonstraram que o Cr e o ponto amostral à jusante mais próximo da Estação de Tratamento de Esgoto da cidade de Montes Claros apresentaram os maiores valores de PLI, Igeo e CF, o que reforça a influência da descarga de efluente doméstico e industrial na poluição do rio Vieira. Além disso, a CA e PCA/FA reforçaram a suposição que o Cr é proveniente de fontes de poluição antropogênicas.

Palavras-chave: índice de geoacumulação, estatística multivariada, efluente, fator de contaminação, índice de carga de poluição.

METAL CONTAMINATION OF WATER AND SEDIMENTS OF THE VIEIRA RIVER, MONTES CLAROS, BRAZIL

ABSTRACT

Vieira River is the main recipient of domestic and industrial wastewater in the city of Montes Claros, MG, Brazil. Until 2010, domestic sewage was dumped in it without any kind of treatment. Concentrations of arsenic (As), chrome (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), lead (Pb), and zinc (Zn) were determined in water and sediment samples in eight locations along the Vieira River during the dry season of 2015. Concentrations of Cu, Ni, and Zn detected in the water at some sites along the Vieira River were superior to the reference limits for toxicity. The concentration of Cu and Ni restricts the use of water for irrigation in some sites of the river. The level of sediment contamination was assessed by five approaches, including contamination factor (CF), pollution load index (PLI), geo-accumulation index (Igeo), cluster analysis (CA), and principal component analysis/factor analysis (PCA/FA). The results showed that Cr and the downstream sampling site nearest to the Wastewater Treatment Plant of the city of Montes Claros had the highest values of PLI, Igeo, and CF, which reinforces the influence of domestic and industrial wastewater discharge in pollution of the Vieira River. In addition, CA and PCA/FA reinforced the assumption that Cr comes from anthropogenic pollution sources.

Keywords: geo-accumulation index, multivariate statistical, wastewater, contamination factor, pollution load index.

2.1. INTRODUÇÃO

A contaminação de sistemas aquáticos por metais apresenta considerável preocupação devido à toxicidade, abundância, persistência e bioacumulação desses elementos químicos (KUANG *et al.*, 2016; SIN *et al.*, 2001; XU *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2012). Os metais são compostos não biodegradáveis e persistentes, que, por essas características, acumulam-se em órgãos vitais do corpo humano, como rins, ossos e fígado e estão associados a inúmeros transtornos graves de saúde como diarreia, estomatite, tremor, ataxia, paralisia, vômitos, convulsões, depressão e pneumonia (MCCLUGGAGE, 1991). A natureza dos efeitos desses transtornos pode ser tóxica, neurotóxica, cancerígena, mutagênica ou teratogênica (EU, 2002).

O crescimento rápido da população mundial e a expansão da produção industrial e agrícola contribuiu para que grandes quantidades de produtos químicos contendo metais fossem lançados em rios em todo o mundo nos últimos anos (ISLAM *et al.*, 2015; SREBOTNJAK *et al.*, 2012). Os metais se acumulam nos rios por meio, principalmente, de deposição atmosférica, águas residuais urbanas e escoamento agrícola e industrial (CHENG *et al.*, 2013).

Os metais descarregados em um sistema fluvial por fontes naturais ou antropogênicas são encontrados na fase aquosa e nos sedimentos (MONDAL *et al.*, 2018; VU *et al.*, 2017). Devido à adsorção, hidrólise e precipitação, uma grande quantidade dos íons metálicos livres se acumulam nos sedimentos, permanecendo uma menor porção dissolvida em água (GAUR *et al.*, 2005). Estudos de poluição por metais em corpos d'água, considerando apenas a fase aquosa, não são conclusivos devido à variação sazonal de vazão dos rios e as numerosas mudanças associadas aos elementos químicos devido aos fenômenos de dissolução, precipitação, sorção e complexação. Portanto, a análise de metais em sedimentos de fundo dos rios é essencial em estudos de poluição e em avaliações de qualidade de sistemas fluviais (BHUYAN e BAKAR, 2017; ISLAM *et al.*, 2015; MONDAL *et al.*, 2018; VAROL, 2011), além de ser uma etapa importante para estudos de medição de ecossistemas contaminados.

O rio Vieira tem importância significativa na qualidade de água da região média da bacia do rio São Francisco, pois é o principal receptor do esgoto doméstico e industrial da cidade de Montes Claros, MG, Brasil, maior cidade dessa região com aproximadamente 400.000 habitantes. A bacia do rio Vieira está totalmente inserida no município de Montes Claros, ocupando uma área de 580,1 km² em 33,4 km de extensão (LEITE e ROCHA, 2016). O rio Vieira desagua no rio Verde Grande, afluente do rio São Francisco. A bacia do rio Verde Grande é formada por 35 municípios, sendo Montes Claros a maior cidade, com cerca de 45%

dos habitantes da bacia (ANA, 2013). Portanto, o Vieira faz parte da bacia do rio São Francisco, quinto maior rio do Brasil, com cerca de 2.863 km de extensão.

O São Francisco é o rio mais importante da região árida e semiárida brasileira, com bacia hidrográfica de 639.219 km². Cerca de 70% do uso da água da bacia do rio São Francisco se destina à irrigação, com maior demanda nas regiões média e submédia (CBHSF, 2015). Apesar da influência do uso da água na bacia do rio Vieira sobre a qualidade da água usada, principalmente, na irrigação à jusante da cidade de Montes Claros, nenhuma pesquisa científica sobre a contaminação da água e dos sedimentos do rio Vieira por metais foi realizada até a data deste estudo. O presente estudo pode fornecer informações relevantes para a sustentabilidade dos ecossistemas das bacias hidrográficas envolvidas, principalmente em relação aos riscos à segurança alimentar e aos aspectos produtivos e ecológicos das áreas que utilizam a água do rio Vieira.

Portanto, os objetivos deste trabalho são: (i) avaliar o estado de poluição do rio Vieira, determinando as concentrações de metais na água e sedimentos e (ii) identificar as fontes de contaminação por metais na área de estudo.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Área de estudo

O rio Vieira se origina ao sul da cidade de Montes Claros (próximo ao ponto amostral S1 (Figura 1)) e atravessa áreas residenciais e industriais, antes de se juntar ao rio Verde Grande. A Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico (ETED) da cidade de Montes Claros está localizada entre os pontos S2 e S3 (Figura 1). Uma série de plantas de fabricação estão localizadas a oeste dos pontos S2, S3 e S4 (Figura 1), incluindo indústrias de tecido, biocombustível, medicamentos e mineração. A cerca de 1 km a leste dos pontos S2 e S3 está localizada outra fábrica de tecidos (Figura 1). Uma pequena barragem, localizada no ponto S6 (Figura 1), desvia parte da água do rio Vieira para uma área de irrigação superficial, que cultiva pastagem para alimentação de bovinos leiteiros. Os pontos S7 e S8 (Figura 1) estão localizados na foz do rio Vieira e no rio Verde Grande, respectivamente.

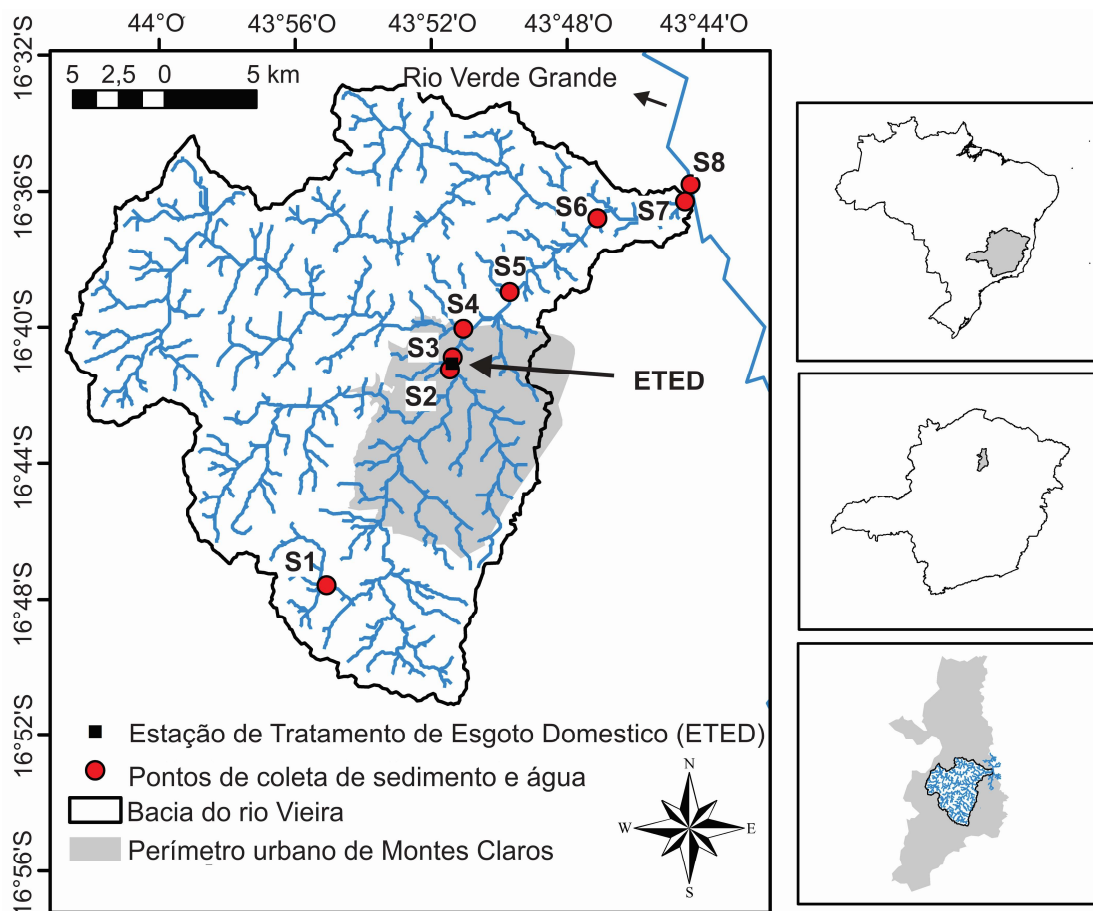


Figura 1. Mapa de localização dos pontos amostrais ao longo do rio Vieira.

O odor desagradável e a presença de resíduos sólidos e espumas brancas nas águas do rio Vieira são facilmente observados nos trechos que passam pela cidade de Montes Claros e à jusante da ETED. É importante ressaltar, que antes de 2010, essa cidade não possuía ETED e os efluentes domésticos eram lançados no rio sem nenhuma espécie de tratamento.

2.2.2. Coleta de amostras

Para avaliação dos níveis de contaminação por metais no rio Vieira, amostras de água e sedimento foram coletadas em oito pontos (S1 – S8) (Figura 1) em julho de 2015. As amostras de água não filtrada e sedimentos do fundo do rio foram coletadas a cerca de 1,0 m da margem. As amostras de água foram armazenadas em recipientes fechados e lavados previamente com HNO_3 (10%). Para preservação das amostras de água, foi adicionado cerca de 1,5 mL de HNO_3 (65%) com objetivo de reduzir o pH para valores inferiores a 2. Os recipientes com água foram mantidos em caixa térmica com gelo durante transporte para o laboratório, onde foram armazenados na geladeira em temperatura entre 0 e 4 °C até a quantificação dos metais (APHA, 2012).

Três amostras de sedimento do fundo do rio foram coletadas em cada ponto amostral para formar uma amostra composta. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos e transportadas para o laboratório, onde foram secas em estufa a 45 °C até o peso constante ser atingido. As amostras secas foram moídas por meio de almofariz e pistilo de ágata, e em seguida passaram por peneira de náilon de 0,3 mm. Cerca de 50 g de cada amostra peneirada foi armazenada em tubos tipo Falcon para posterior análise do teor de metais.

O pH e a condutividade elétrica (CE) foram medidos *in loco* em cada ponto amostral (S1 à S8) (Figura 1), utilizando um pHmetro digital (HI98107 pHep, HANNA) e um condutivímetro portátil (HI98311 DiST[®]5, HANNA), respectivamente.

2.2.3. Análises químicas

A quantificação dos metais foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica (AA FS240, Varian). As curvas analíticas foram preparadas a partir de soluções padrão obtidas da Sigma Aldrich (Alemanha) e diluídas em diferentes concentrações com água ultrapura (Milli-Q, Millipore). Os elementos Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram quantificados no modo de atomização por chamas, composto por ar-acetileno (acetileno 2.8 AA) e o As foi determinado por meio de sistema de gerador de hidretos utilizando argônio (99,999% de pureza) e ar-acetileno (acetileno 2.8 AA) (CHRISTOPHORIDIS *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2013). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para análise de metais totais, 100 mL da amostra de água foi misturada a 10 mL de HNO₃ (65%, PA) e levado para chapa de aquecimento, onde permaneceu evaporando até atingir um volume entre 10 a 20 mL (APHA, 2012). As amostras digeridas foram então filtradas por meio de papel de filtro quantitativo (Unifil, C42, faixa azul) e transferidas para tubos tipo Falcon. O volume de cada amostra foi ajustado para 25 mL utilizando água ultrapura (Milli-Q, Millipore). As concentrações de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica.

Para determinação do teor de metais presentes nos sedimentos de fundo do rio Vieira, 0,50 g de cada amostra foi misturada a 9 mL de HNO₃ (65%, PA) e 3 mL de HCl (37%) e posteriormente digerida em forno de micro-ondas (Mars 6, CEM) (USEPA, 1998). As amostras digeridas foram então filtradas por meio de papel de filtro quantitativo (Unifil, C42, faixa azul) e misturado com água ultrapura (Milli-Q, Millipore) até atingir um volume de 25 mL. As concentrações de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica.

2.2.4. Análises estatísticas

Para compreensão do impacto dos metais presentes nos sedimentos, foram calculados: o fator de contaminação (CF), índice de carga de poluição (PLI) e índice de geoacumulação (Igeo). A avaliação do grau de contaminação por metais usando esses coeficientes já foram empregados com sucesso em diversos trabalhos (ISLAM *et al.*, 2015; KUANG *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2017; VAROL, 2011).

O CF é a razão entre o teor de cada metal nas amostras de sedimentos e o valor de referência (Equação 1). Os valores de referência adotados foram 0,23 mg kg⁻¹ para As (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001); 35,00; 25,00; 20,00 e 20,00 mg kg⁻¹ para Cr, Cu, Ni e Pb, respectivamente (TAYLOR e MCLENNAN, 1995) e 49,50 mg kg⁻¹ para o Zn (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961).

$$CF = \frac{C_{\text{heavy metal}}}{C_{\text{background}}} \quad (1)$$

A interpretação dos valores de CF foi sugerida por Hakanson (1980), onde CF < 1 indica baixa contaminação; 1 < CF < 3 indica contaminação moderada; 3 < CF < 6 indica contaminação considerável; CF > 6 indica contaminação muito alta.

O PLI apresenta uma visão geral da poluição em cada ponto amostral e também mostra a contribuição de cada metal para a poluição (Equação 2).

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (2)$$

em que, CF é o fator de contaminação e n é o número de espécies de metais. PLI < 1 indica que não há poluição por metais no local, porém, PLI > 1 indica que existe poluição (VAROL, 2011).

O Igeo determina a contaminação do metal nos sedimentos, comparando os teores atuais com os valores de referência (Equação 3).

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1,5B_n} \right] \quad (3)$$

em que, C_n é a concentração do metal n nas amostras de sedimento e B_n é o valor de referência do elemento n . O fator 1,5 é introduzido na equação para minimizar as possíveis variações nos valores de referência, que podem ser atribuídos a efeitos litogênicos. O Igeo é classificado em sete grupos (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação do nível de poluição em função do Índice de Geoacumulação (Igeo).

	Classe 0	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Classe 6
Igeo	$Igeo < 0$	$0 \leq Igeo < 1$	$1 \leq Igeo < 2$	$2 \leq Igeo < 3$	$3 \leq Igeo < 4$	$4 \leq Igeo < 5$	$Igeo \geq 5$
Nível de Poluição	Praticamente não Poluído	Não poluído para moderadamente poluído	Moderadamente poluído	Moderadamente para altamente poluído	Altamente poluído	Altamente poluído para extremamente poluído	Extremamente poluído

A análise de variância (ANOVA) foi realizada, ao nível de 5% de probabilidade de erro, para verificar diferenças entre os pontos amostrais, e em casos de significância, foi realizado o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) para identificar as homogeneidades nos conjuntos de dados. As correlações entre as variáveis consideradas foram testadas usando o coeficiente de Pearson com significância estatística definida em $p \leq 0,05$.

Análise multivariada do conjunto de dados foi realizada por meio da análise de cluster (CA) e da análise de componentes principais / análise de fatores (PCA/FA). Os dados foram previamente padronizados para evitar erros de classificação devido à diferença de dimensão dos dados.

A CA foi realizada no conjunto de dados por meio do método de Ward (WARD, 1963) com distâncias euclidianas padronizadas como medida de similaridade. A FA foi realizada após PCA. A PCA das variáveis padronizadas foi realizada para extrair componentes principais (PCs) significativos e para reduzir ainda mais a contribuição de variáveis com menor significância.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Contaminação por metais na água superficial

Os valores de concentração de As, Cu, Ni e Zn na água superficial do rio Vieira variaram significativamente ($p < 0,05$) entre os pontos amostrais. Zn foi o metal que apresentou maior concentração média, seguido por Cu, Ni e As. Não foram detectados Cr e Pb na água do Rio Vieira em nenhum dos pontos amostrais (Tabela 2). Altas concentrações de Zn e Cu são comumente encontradas em efluentes (KALAVROUZOTIS *et al.*, 2012; KUANG *et al.*, 2016), inclusive esse fato já foi corroborado em trabalho com o lodo de esgoto proveniente da ETED de Montes Claros (HORN *et al.*, 2014).

Tabela 2. Concentração de metais ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água do rio Vieira e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) permitida em água.

Pontos	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
S1	0,4 d	0,09	0	0	82,6 b	0,74	0,00 f	0	0	0	189,1 c	5,94
S2	0,6 d	0,01	0	0	89,7 b	1,14	0,00 f	0	0	0	254,6 c	49,44
S3	1,0 c	0,09	0	0	150,3 a	4,38	38,2 c	1,64	0	0	392,4 b	91,59
S4	1,2 c	0,09	0	0	145,8 a	18,14	21,8 e	2,61	0	0	586,7 a	1,85
S5	1,2 c	0,03	0	0	18,6 c	1,28	30,0 d	1,86	0	0	158,4 c	23,9
S6	1,7 b	0,01	0	0	19,4 c	2,61	52,3 b	1,51	0	0	197,6 c	23,25
S7	2,1 a	0,22	0	0	15,5 c	1,42	50,6 b	1,01	0	0	148,9 c	15,35
S8	2,3 a	0,14	0	0	15,6 c	2,28	77,9 a	1,37	0	0	148,2 c	7,79
Média	1,3		0		67,2		33,8		0		259,5	
(CONAMA, 2005) ¹	33		50		13		25		33		5000	
(USEPA, 2012) ¹	100		100		200		200		5000		2000	
(WHO, 2006) ²	100		100		200		200		5000		2000	
(USEPA, 1999) ²	150		11		9		52		2,5		118	
(WHO, 2011) ²	10		50		2000		70		10		-	

S1 e S2 – pontos amostrais à montante da Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico (ETED) da cidade de Montes Claros; S3 a S8 – pontos amostrais à jusante da ETED; DP – Desvio Padrão; Médias seguidas de mesma letra na coluna não são diferentes estatisticamente (ANOVA; teste de Tukey, $p < 0,05$); 1 – limites recomendados para uso de água na irrigação; 2 - limites recomendados para o uso como água de abastecimento.

O As foi detectado em maiores concentrações na água nos pontos S7 e S8, e em menores concentrações nos pontos S1 e S2, sendo que nenhum desses valores foi maior que os limites recomendáveis para o uso de água na irrigação (CONAMA, 2005; USEPA, 2012; WHO, 2006) ou como água de abastecimento (USEPA, 1999; WHO, 2011). Cu foi detectado em maiores concentrações na água nos pontos S3 e S4, e em menores concentrações nos pontos S5, S6, S7, S8. Em todos os pontos, a concentração de Cu excedeu os valores de referência para toxicidade de água doce (USEPA, 1999). O Ni foi detectado em maior concentração na água no ponto S8, e não foi detectado nos pontos S1 e S2. A concentração de Ni excedeu os limites recomendáveis para o uso como água de abastecimento nos pontos S6 e S8 (USEPA, 1999; WHO, 2011). Zn foi detectado em maior concentração na água no ponto S4, e em menor concentração nos pontos S1, S2, S5, S6, S7 e S8. Em todos os pontos, a concentração de Zn excedeu os valores de referência para toxicidade de água doce (USEPA, 1999). As concentrações de Cu, Ni e Zn não excederam os limites recomendáveis pela legislação

internacional para o uso de água na irrigação (USEPA, 2012; WHO, 2006). No entanto, Cu e Ni foram detectados em concentrações maiores que os limites estabelecidos pela legislação brasileira para uso de água na irrigação em todos os pontos e em S3, S5, S6, S7 e S8, respectivamente (CONAMA, 2005) (Tabela 2).

As amostras de água coletadas nos pontos S3 e S4 apresentaram as maiores concentrações de metais (Tabela 2), e esses são os pontos à jusante mais próximos da ETED da cidade de Montes Claros (Figura 1), o que indica poluição antropogênica.

Entre 1989 e 2009, a cidade de Montes Claros praticamente dobrou a área urbana ocupada na bacia do rio Vieira (LEITE *et al.*, 2011), além disso, antes de 2010, os efluentes domésticos gerados nessa cidade eram lançados no rio Vieira sem nenhuma espécie de tratamento. Esse cenário corrobora com a tese de poluição antropogênica nos pontos S3 e S4 (Tabela 2).

Os valores de CE da água do rio Vieira apresentaram correlação positiva com As ($r = 0,693$, $p < 0,05$) e Ni ($r = 0,706$, $p < 0,05$). Alguns metais também apresentaram correlação positiva entre si: As com Ni ($r = 0,934$, $p < 0,01$) e Cu com Zn ($r = 0,867$, $p < 0,01$). Os valores de pH da água encontrados ao longo do rio Vieira não tiveram correlação com a concentração de metais na água (Tabela 3), resultado semelhante ao encontrado por Kuang *et al.* (2016).

Tabela 3. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações médias de As, Cu, Ni e Zn, Condutividade Elétrica (CE) e pH da água.

	As _w	Cu _w	Ni _w	Zn _w	CE	pH
As _w	1					
Cu _w	-0,614	1				
Ni _w	0,934**	-0,521	1			
Zn _w	-0,317	0,867**	-0,285	1		
CE	0,693*	-0,376	0,706*	-0,007	1	
pH	-0,150	0,395	-0,222	0,169	-0,357	1

Valores em negrito representam correlação significativa, sendo que * e ** representam significância de 0,05 e 0,01 de probabilidade, respectivamente. W subscrito representa metal em amostras de água.

2.3.2. Contaminação por metais nos sedimentos

A concentração média de metais nos sedimentos do fundo do rio Vieira apresentou a seguinte ordem decrescente: Cr > Zn > Cu > Pb > Ni > As. Os valores de concentração de As, Cu, Ni e Zn nos sedimentos do rio Vieira variaram significativamente ($p < 0,05$) entre os pontos amostrais. Os sedimentos coletados no ponto S3 apresentaram as maiores concentrações de

metais ao longo do rio Vieira, o que pode ser atribuído a sua proximidade com a ETED de Montes Claros. As amostras de sedimentos coletadas nos pontos S7 e S8 apresentaram menores concentrações de metais, o que está associado à distância da zona urbana de Montes Claros, o que propicia maior diluição dos poluentes gerados pela cidade (Tabela 4).

Tabela 4. Concentração de metais (mg kg^{-1}) em amostras de sedimento do fundo do rio Vieira.

Ponto	As (mg kg^{-1})		Cr (mg kg^{-1})		Cu (mg kg^{-1})		Ni (mg kg^{-1})		Pb (mg kg^{-1})		Zn (mg kg^{-1})	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
S1	0,23 bc	0,134	27,60 d	12,096	14,29 b	1,332	14,13 a	5,506	15,73 ab	1,386	48,68 a	2,865
S2	0,11 cd	0,028	68,42 bc	7,807	18,61 b	18,576	9,78 ab	3,714	13,68 bc	6,655	52,02 a	2,931
S3	0,51 a	0,06	120,22 a	20,265	43,49 a	3,488	12,90 a	2,717	23,12 a	3,222	48,93 a	0,075
S4	0,12 cd	0,077	94,45 ab	21,541	9,62 b	1,521	10,45 ab	8,231	10,42 bc	4,082	45,78 a	6,983
S5	0,18 bcd	0,019	41,35 cd	2,202	22,79 ab	0,388	7,72 ab	3,806	15,17 ab	0,437	49,18 a	1,772
S6	0,24 bc	0,064	52,60 cd	0,866	30,37 ab	8,502	10,30 ab	2,874	18,95 ab	1,327	42,40 ab	20,725
S7	0,00 d	0	57,95 cd	9,03	-	-	0,43 b	0,48	5,23 c	0,265	21,25 b	3,05
S8	0,31 b	0,058	28,63 d	1,173	-	-	9,60 ab	0,958	16,47 ab	0,379	32,60 ab	0,9
Média	0,21		61,4		23,2		9,41		14,85		42,61	

S1 e S2 – pontos amostrais à montante da Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico (ETED) da cidade de Montes Claros; S3 a S8 – pontos amostrais à jusante da ETED; DP – Desvio Padrão; Médias seguidas de mesma letra na coluna não são diferentes estatisticamente (ANOVA; teste de Tukey, $p < 0,05$).

A legislação brasileira estabelece na Resolução CONAMA 344/2004 dois valores limites (Nível 1 e Nível 2 apresentados na Tabela 5) para o teor de poluentes encontrado nos sedimentos (CONAMA, 2004). Em comparação com essa legislação, os teores médios de As, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos estavam abaixo dos limites estabelecidos no Nível 1, ou seja, esses metais representam baixa probabilidade de efeitos adversos à biota. O Cr apresentou teor médio nas amostras de sedimento do rio Vieira acima do limite estabelecido no Nível 1, o que indica efeitos adversos ocasionais à biota (CONAMA, 2004) (Tabela 5). Esses valores limites indicados pela legislação brasileira tem como referência o Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2001).

Tabela 5. Comparação do teor de metais em sedimentos (mg kg^{-1}) com diferentes diretrizes e outros estudos no mundo.

Rio (localização)	As (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	Referências
Rio Vieira (Brasil)	0,21	61,40	23,20	9,41	14,85	42,61	Este estudo
Rio Pardo (Brasil)	0,68	24,53	17,74	8,07	8,27	34,86	(ALVES <i>et al.</i> , 2014)
Rio Hindon (Índia)	-	101,78	59,33	-	41,20	58,29	(SUTHAR <i>et al.</i> , 2009)
Rio Korotoa (Bangladesh)	25	109	76	95	58	-	(ISLAM <i>et al.</i> , 2015)
Rio Yanghe (China)	-	44,25	25,4	-	20,9	74,3	(KUANG <i>et al.</i> , 2016)
Rio Tigris (Turquia)	4,6	84,8	344,6	145,6	265,3	203,1	(VAROL, 2011)
Rio Ergene (Turquia)	25	160	65	64	99	177	(HALLI <i>et al.</i> , 2014)
TRV	6	26	16	16	31	110	(USEPA, 1999)
Nível 1	5,9	37,3	35,7	18	35	123	(CONAMA, 2004)
Nível 2	17	90	197	35,9	91,3	315	(CONAMA, 2004)

TRV – Valor de referência de toxicidade.

Considerando os valores de referência para toxicidade (TRV), proposto por USEPA (1999), o Cr e Cu foram os únicos metais que apresentaram valores acima dos limites do nível 1 (Tabela 5).

Quando comparado com outros rios ao redor do mundo, as concentrações médias de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos do rio Vieira são menores. No entanto, esses metais, com exceção do As, apresentaram concentrações maiores que as observadas no rio Pardo, rio esse que sofre alto impacto antropogênico por estar em uma bacia altamente povoada e próximo a grandes áreas de cultivo de cana-de-açúcar, com intensa aplicação de fertilizantes minerais, pesticidas e herbicidas (ALVES *et al.*, 2014) (Tabela 5).

Os valores de Cr em sedimentos do fundo do rio apresentaram correlação positiva com Cu ($r = 0,787$, $p < 0,05$) e Zn ($r = 0,786$, $p < 0,05$) em água. O Pb encontrado em sedimentos do fundo rio também apresentou correlação positiva com As ($r = 0,921$, $p < 0,01$), Cu ($r = 0,785$, $p < 0,05$) e Ni ($r = 0,756$, $p < 0,05$) em sedimentos do fundo do rio. O Zn encontrado em sedimentos do fundo rio apresentou correlação com o As ($r = -0,862$, $p < 0,01$) em água e o Ni ($r = 0,774$, $p < 0,05$) em sedimento (Tabela 6). Não foi observada uma correlação óbvia entre os metais nos sedimentos e na água do rio, o que indica que os metais encontrados na água não são oriundos de fonte natural de liberação de contaminantes (sedimentos dos leitos dos rios), ou seja, a descarga antropogênica de poluentes pode ser a principal fonte (KUANG *et al.*, 2016).

Tabela 6. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações médias de metais na água e no sedimento de fundo do rio Vieira.

	Asw	Cuw	Niw	Znw	Ass	CrS	Cus	Nis	Pbs	Zns
Asw	1,000									
Cuw	-0,614	1,000								
Niw	0,933**	-0,521	1,000							
Znw	-0,317	0,867**	-0,285	1,000						
Ass	-0,122	0,346	0,231	0,137	1,000					
CrS	-0,221	0,787*	-0,136	0,786*	0,320	1,000				
Cus	-0,476	0,403	-0,203	0,226	0,656	0,534	1,000			
Nis	-0,629	0,560	-0,371	0,347	0,674	0,143	0,519	1,000		
Pbs	-0,271	0,241	0,083	0,033	0,921**	0,197	0,785*	0,756*	1,000	
Zns	-0,862**	0,557	-0,690	0,370	0,361	0,256	0,648	0,774*	0,563	1,000

Valores em negrito representam correlação significativa, sendo que * e ** representam significância de 0,05 e 0,01 de probabilidade, respectivamente. W e S subscrito representam metal em amostras de água e sedimento, respectivamente.

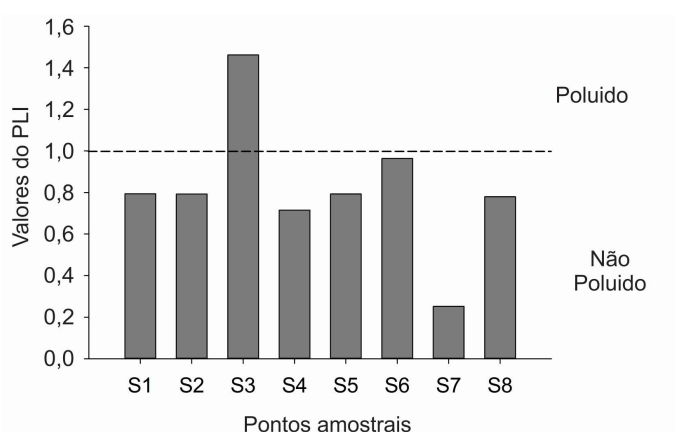
Os valores dos fatores de contaminação (CF) dos sedimentos do fundo do rio Vieira apresentaram a seguinte ordem decrescente: $Cr > Cu = As > Zn > Pb > Ni$. O Cr foi o único metal que apresentou valor médio de CF que caracteriza uma contaminação moderada. Os outros metais apresentaram valores médios de CF menores que 1, o que caracteriza baixa contaminação (HAKANSON, 1980). Em relação ao Cr, os maiores valores de CF foram observados nos pontos S3 e S4 e caracterizaram uma contaminação considerável (HAKANSON, 1980). Os valores de CF de Cu, As e Pb também foram maiores no ponto S3, o que demonstra mais um indicativo da presença de poluição antropogênica, tendo em vista que esse ponto está localizado logo após a ETED da cidade de Montes Claros. Os valores de CF do Ni em todos os pontos amostrados caracterizaram baixa contaminação (HAKANSON, 1980) (Tabela 7).

Tabela 7. Fatores de contaminação (CF) de metais em sedimentos de fundo do rio Vieira.

Pontos	Valores de CF						Média
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
S1	1,01	1,00	0,69	0,64	0,40	1,00	0,79
S2	0,48	2,48	0,90	0,44	0,35	1,07	0,95
S3	2,22	4,36	2,10	0,58	0,59	1,01	1,81
S4	0,51	3,42	0,47	0,47	0,27	0,94	1,01
S5	0,80	1,50	1,10	0,35	0,39	1,01	0,86
S6	1,05	1,91	1,47	0,46	0,49	0,87	1,04
S7	0,00	2,10	-	0,02	0,13	0,44	0,54
S8	1,36	1,04	-	0,43	0,42	0,67	0,78
Média	0,93	2,22	1,12	0,42	0,38	0,88	

S1 e S2 – pontos amostrais à montante da Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico (ETED) da cidade de Montes Claros; S3 a S8 – pontos amostrais à jusante da ETED.

O índice de carga de poluição (PLI) no ponto S3, local próximo da zona urbana e da ETED da cidade de Montes Claros, apresentou maiores médias em comparação a outros pontos amostrais, e também foi o único que apresentou valor acima de 1, indicando existência de poluição por metais (VAROL, 2011). Os valores de PLI dos sedimentos do fundo do rio Vieira apresentaram a seguinte ordem decrescente: S3 > S6 > S1 = S2 = S5 > S8 > S4 > S7 (Figura 2).

**Figura 2.** Índice de carga de poluição (PLI) de metais em sedimentos de fundo do rio Vieira.

Apesar de estar localizado próximo à nascente do rio Vieira, o ponto S1 apresentou índices de poluição maior que o ponto S7 (Figura 2 e Tabela 7). Esse fato pode ser justificado pela proximidade do ponto S1 com áreas irrigadas de pastagem, o que pode acarretar na poluição por adubos químicos.

Os valores de CF e PLI foram maiores no ponto S8, quando comparado ao ponto S7 (Figura 2 e Tabela 7), o que é um indicativo de poluição do rio Verde Grande por outra fonte de contaminação externa à bacia do rio Vieira. O ponto S8 é localizado no rio Verde Grande a jusante da foz do rio Vieira (Figura 1).

Os valores médios dos índices de geoacumulação (I_{geo}) dos sedimentos do fundo do rio Vieira apresentaram a seguinte ordem decrescente: $Cr > As > Zn > Cu > Pb > Ni$. O Cr foi o único metal que apresentou a maioria dos seus I_{geo} positivos, indicando presença de poluição, atingindo o valor máximo de 1,20, o que caracteriza poluição moderada (Tabela 1 e Figura 3). Os valores de I_{geo} do As e Cu variaram de -1,63 para 0,57 e de -1,96 para 0,21, respectivamente. Em relação aos I_{geo} positivos do As e Cu, esses valores caracterizam os sedimentos do fundo do rio Vieira como não poluído à moderadamente poluído (Tabela 1 e Figura 3). Todos os valores de I_{geo} do Ni, Pb e Zn foram negativos indicando praticamente ausência de poluição nos sedimentos (Tabela 1 e Figura 3).

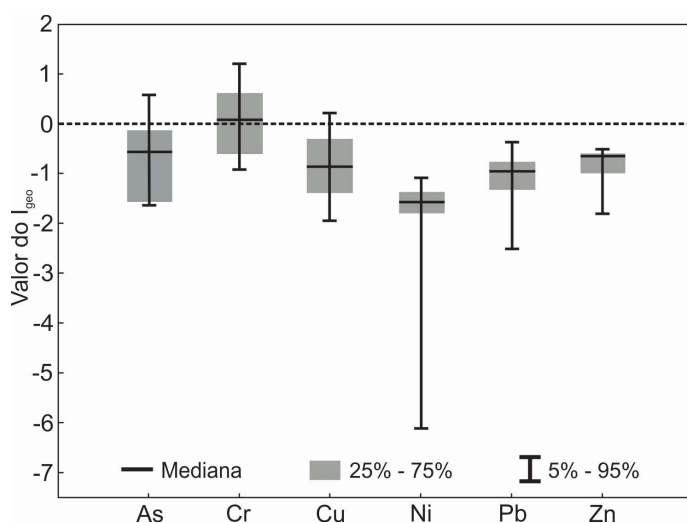


Figura 3. Índices de geoacumulação (I_{geo}) de metais em sedimentos de fundo do rio Vieira.

Os 8 pontos de amostragem foram agrupados em três clusters (Figura 4). O Cluster 1 (S7) foi localizado na foz do rio Vieira, região mais distante da cidade de Montes Claros e com menor acúmulo de metais nos sedimentos de fundo (Figura 2 e Tabela 7). O Cluster 2 (S3), localizado no ponto amostral mais próximo da ETED de Montes Claros, apresentou os maiores níveis de poluição (Figura 2 e Tabela 7). O Cluster 3 é formado pelos pontos amostrais S1, S2, S4, S5, S6 e S8, que apresentaram nível de poluição intermediário, quando comparado com os outros Clusters, porém com índices que indicam ausência de poluição (Figura 2) ou baixa contaminação (Tabela 7) nesses locais.

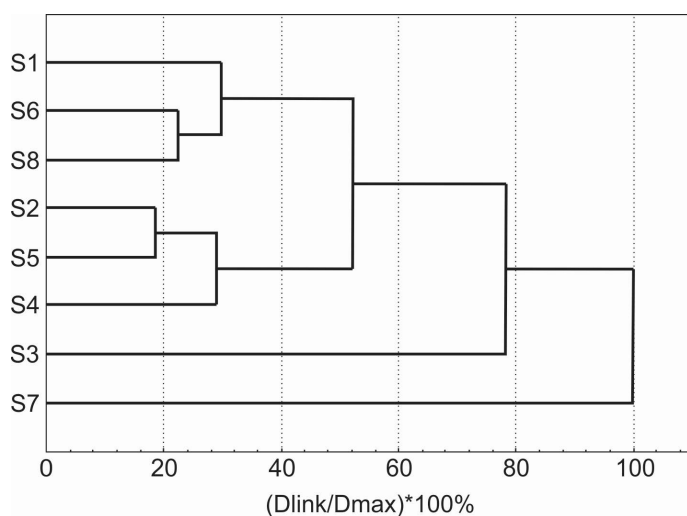


Figura 4. Dendrograma hierárquico dos locais de amostragem de sedimentos de fundo do rio Vieira.

Os cinco metais analisados foram agrupados em dois clusters (Figura 5). O Cluster 1 é formado apenas pelo Cr, metal encontrado em maior proporção nos sedimentos de fundo do rio. O Cluster 2 é formado pelo As, Pb, Ni e Zn.

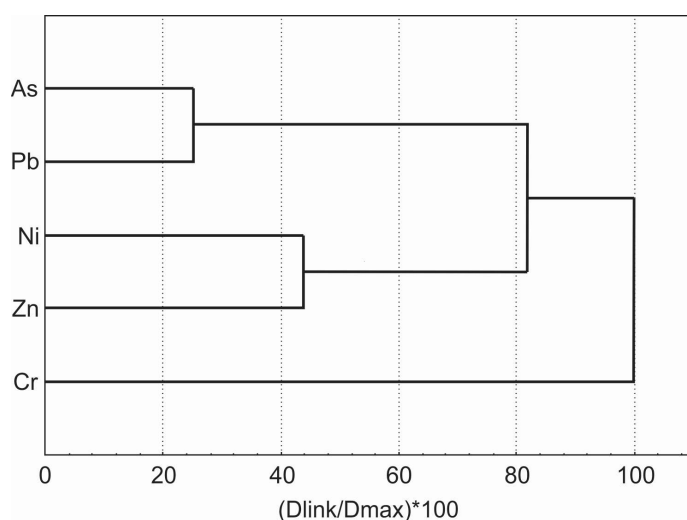


Figura 5. Dendrograma hierárquico dos metais encontrados nos sedimentos de fundo do rio Vieira.

As abordagens de PCA e FA foram aplicadas para identificar possíveis fontes de contaminação por metais. O PCA de todo o conjunto de dados (todos os teores de metais nos sedimentos de fundo do rio) revelou que os dois primeiros PCs explicaram cerca de 81,34% da variância total no conjunto de dados. O primeiro PC, que representa 62,79% da variância total,

foi correlacionado (carregamento $> 0,70$) com As, Ni, Pb e Zn. O segundo PC, que representa 18,66% da variância total, foi correlacionado com Cr (Tabela 8).

Tabela 8. Carregamentos das variáveis experimentais em função dos componentes principais significativos para o conjunto de dados do rio Vieira.

	VF1	VF2
As	-0,868	0,021
Cr	-0,360	0,930
Ni	-0,903	-0,222
Pb	-0,928	-0,126
Zn	-0,762	-0,048
Autovalor	3,139	0,933
Variância Toral (%)	62,79	18,66
Variância Cumulativa(%)	62,79	81,45

VF1 e VF2 – primeiro e segundo fator de variação, respectivamente. Valores em negrito indicam carregamentos significativos ($> 0,70$).

As relações entre estes metais com base nos dois PCs são ilustradas em espaço bidimensional (2D) (Figura 6). Os metais se reúnem em 2 grupos. As, Ni, Pb e Zn são agrupados em um grupo principal, indicando padrões e fontes similares. Cr está distante dos outros metais, o que implica em uma fonte de poluição distinta.

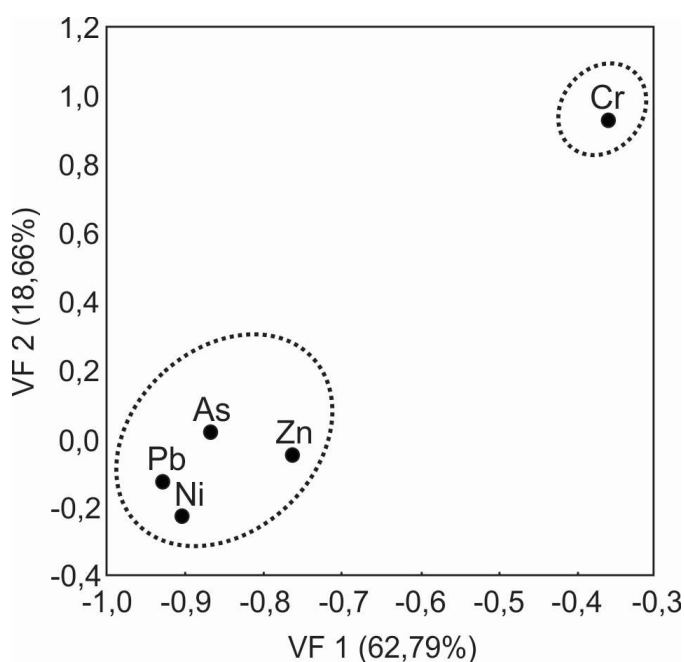


Figura 6. Resultado da análise de componentes principais (PCA) considerando os dois primeiros fatores de variação (VF).

O Cr normalmente é utilizado na fabricação de produtos têxteis (THUONG *et al.*, 2013), o que pode justificar os altos níveis desse metal, no sedimento de fundo do rio Vieira, nos pontos amostrais S2, S3 e S4 (Figura 1), região próxima à fabricas têxteis (Figura 3, Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 7).

A ocorrência de As, Ni, Pb e Zn pode ser atribuída a presença nas rochas de origem, uma vez que a concentração desses elementos nos sedimentos de fundo do rio foi inferior aos valores de referência ($I_{geo} < 0$; Figura 3). Além disso, as correlações significativas apresentadas entre esses metais (Tabela 3) e o agrupamento em um mesmo Cluster (Figura 5) reforçam a possibilidade desses metais serem de fontes similares. No ponto S3, o As apresentou concentrações nos sedimentos de fundo do rio maiores que os valores de referência ($I_{geo} > 0$; Figura 3), o que pode indicar uma fonte de contaminação antropogênica. O As é utilizado como conservante de couro e madeira, aditivo de ligas metálicas e em herbicidas (HALLI *et al.*, 2014; THUONG *et al.*, 2013).

Em geral, os resultados da análise de componentes principais (Figura 6 e Tabela 8) mostraram coincidir com a análise de Cluster (Figura 5) para sedimento de fundo do rio Vieira.

Apesar de este estudo ter identificado índices de poluição por metais, com destaque para Cr e As, se faz necessário analisar a influência de gramíneas forrageiras na biodisponibilização desses poluentes. A maior parte da área agrícola na bacia do rio Vieira é destinada ao plantio de gramíneas forrageiras (LEITE *et al.*, 2011). Essas espécies apresentam elevado teor de fitólitos (WEBB e LONGSTAFFE, 2000), que, por sua vez, pode amenizar os impactos do uso da água do rio Vieira na irrigação de pastagens.

Além disso, este estudo sugeriu que o fracionamento químico deve ser considerado em estudos futuros para fornecer uma avaliação mais precisa do risco de metais em ecossistemas aquáticos. A especiação de metais afeta sua biodisponibilidade e toxicidade biológica (YANG *et al.*, 2014).

2.4. CONCLUSÕES

As concentrações superiores de metais encontradas nos pontos amostrados à jusante da cidade de Montes Claros, MG e próximos ao distrito industrial e ao local de descarga do esgoto doméstico tratado dessa cidade, sugere que o rio Vieira está poluído por metais devido a ações antrópicas, o que pode criar um efeito adverso sobre esse ecossistema.

As concentrações de Cu, Ni e Zn na água em alguns pontos do rio Vieira são superiores aos limites internacionais de referência de toxicidade. A concentração de Cu e Ni

restringe o uso da água para irrigação em alguns pontos do rio, seguindo os critérios da legislação brasileira.

Os sedimentos do rio Vieira foram consideravelmente contaminados por Cr e os locais à jusante e mais próximos da cidade de Montes Claros, MG apresentaram maior contaminação por metais, o que reforça a influência da descarga de esgoto doméstico e industrial (proveniente da estação de tratamento de esgoto de Montes Claros e das fábricas próximas à esse local) na qualidade da água do rio Vieira.

3. METAIS PESADOS EM SOLOS E PLANTAS FORRAGEIRAS IRRIGADAS COM ÁGUA DO RIO VIEIRA, MONTES CLAROS, BRASIL, CONTAMINADA COM EFLUENTES DE ESGOTO

REIS, M.M.; TUFFI SANTOS, L.D.; DA SILVA, A.J.; DE PINHO, G.P; ROCHA, L.M. Heavy metals in soils and forage grasses irrigated with Vieira River water, Montes Claros, Brazil, contaminated with sewage wastewater. *Revista Ambiente e Água*, v.15, n.2, p. e2440, 2020. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2440>

RESUMO

A contaminação de solo e plantas por metais pesados devido ao uso de águas poluídas na irrigação agrícola é motivo de grande preocupação. No presente estudo, áreas irrigadas com água do rio Vieira foram avaliadas quanto a contaminação por As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. O rio Vieira recebe os efluentes gerados na cidade de Montes Claros, Minas Gerais, Brasil. Para isso foram selecionadas duas áreas irrigadas, uma a montante e outra a jusante da cidade de Montes Claros. A descarga de água residuária aumentou a concentração de As e Ni na água do rio Vieira; e, consequentemente, de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no solo; e de As e Zn em plantas forrageiras. No entanto, os teores de metais pesados no solo não excederam os limites internacionais recomendados. O índice de carga de poluição (PLI) e o fator de contaminação (CF) indicaram existência de poluição e contaminação moderada em solos a jusante da cidade de Montes Claros. O índice de risco ecológico potencial (RI) e o coeficiente de risco ecológico (E_r) indicaram baixo risco ecológico, porém esses indicadores foram maiores no solo a jusante de Montes Claros. O As foi o único metal pesado que apresentou fator de transferência (TF) maior que os valores generalizados encontrados na literatura e índice de geoacumulação (Igeo) positivo, indicativo de poluição antropogênica.

Palavras-chave: água contaminada, índice de geoacumulação, risco ecológico.

HEAVY METALS IN SOILS AND FORAGE GRASSES IRRIGATED WITH VIEIRA RIVER WATER, MONTES CLAROS, BRAZIL, CONTAMINATED WITH SEWAGE WASTEWATER

ABSTRACT

There is great concern with soil and plant contamination by heavy metals due to the use of polluted water in agricultural irrigation. In this study, areas irrigated with Vieira River water were evaluated as to contamination by As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn. The Vieira River receives effluent from Montes Claros city, state of Minas Gerais, Brazil. To do so, two irrigated areas were selected, one upstream and one downstream of the Montes Claros city. Wastewater discharge increased the concentration of As and Ni in the water of Vieira River, and consequently, of As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the soil and of As and Zn in forage grasses. However, the content of heavy metals in the soil did not exceed the internationally recommended limits. Pollution load index (PLI) and contamination factor (CF) indicated the existence of pollution and moderate contamination in downstream soils of the city of Montes Claros. Potential ecological risk index (RI) and ecological risk factor (Er) indicated a low ecological risk, but these indicators were higher in downstream soils of Montes Claros. Arsenic (As) was the only heavy metal that featured a transfer factor (TF) higher than the widespread values found in literature and positive geo-accumulation index (Igeo), indicative of anthropogenic pollution.

Keywords: ecological risk, geo-accumulation index, water contaminated.

3.1. INTRODUÇÃO

A dispersão de metais pesados em áreas agrícolas irrigadas é crescente, e consequentemente, resulta na contaminação de alimentos que podem ser perigosos para humanos e animais. Os metais pesados são pouco solúveis em água e não degradáveis, o que contribui para seu acúmulo nos solos e posteriormente em plantas cultivadas nessas áreas irrigadas com água contaminada. A transferência de metais pesados dos solos para as plantas é uma das principais vias de exposição dos seres humanos através da cadeia alimentar (CHOPRA e PATHAK, 2015).

Até 2010, o rio Vieira era o principal receptor de esgoto não tratado produzido na cidade de Montes Claros, Minas Gerais, Brasil. Atualmente, o rio ainda recebe o esgoto da cidade, porém há um processo prévio de tratamento, realizado na estação de tratamento de esgoto doméstico (ETED) de Montes Claros. As margens do rio Vieira, existem propriedades rurais que usam suas águas na irrigação de pastagens, porém não existem estudos sobre a contaminação por metais pesados do solo e das plantas irrigadas com a água do rio Vieira.

A ingestão de metais pesados através da cadeia alimentar tem sido amplamente divulgada em todo o mundo (CHARY *et al.*, 2008; CHOPRA e PATHAK, 2015). Devido a sua natureza não biodegradável e persistente, os metais se acumulam em órgãos vitais do corpo humano, como rins, ossos e fígado e estão associados a inúmeros transtornos graves de saúde como diarreia, estomatite, tremor, ataxia, paralisia, vômitos, convulsões, depressão e pneumonia (MCCLUGGAGE, 1991). A natureza dos efeitos desses transtornos pode ser tóxica, neurotóxica, cancerígena, mutagênica ou teratogênica (EU, 2002).

O presente estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a concentração de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na água, no solo e nas plantas forrageiras em áreas irrigadas com água do rio Vieira.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Área de estudo

A área de estudo está localizada na cidade de Montes Claros, Brasil, no norte do estado de Minas Gerais. O clima da região é classificado, segundo Köppen, como Aw. O principal receptor dos efluentes de esgoto doméstico e industrial da cidade de Montes Claros é o rio Vieira. Esse rio se origina ao sul da cidade de Montes Claros e atravessa áreas residenciais e industriais, antes de se juntar ao rio Verde Grande, um dos afluentes principais do médio São Francisco. O comprimento do curso principal do rio Vieira e a área de sua bacia são de aproximadamente 42 km e 580 km², respectivamente. A Estação de Tratamento de Esgoto

Doméstico (ETED) está localizada ao norte da cidade de Montes Claros (Figura 1). Uma série de plantas de fabricação estão localizadas à oeste da ETED (Figura 1), incluindo indústrias de tecido, biocombustível, produtos alimentícios, medicamentos e mineração. A cerca de 1 km a leste da ETED está localizada outra fábrica de tecidos (Figura 1).

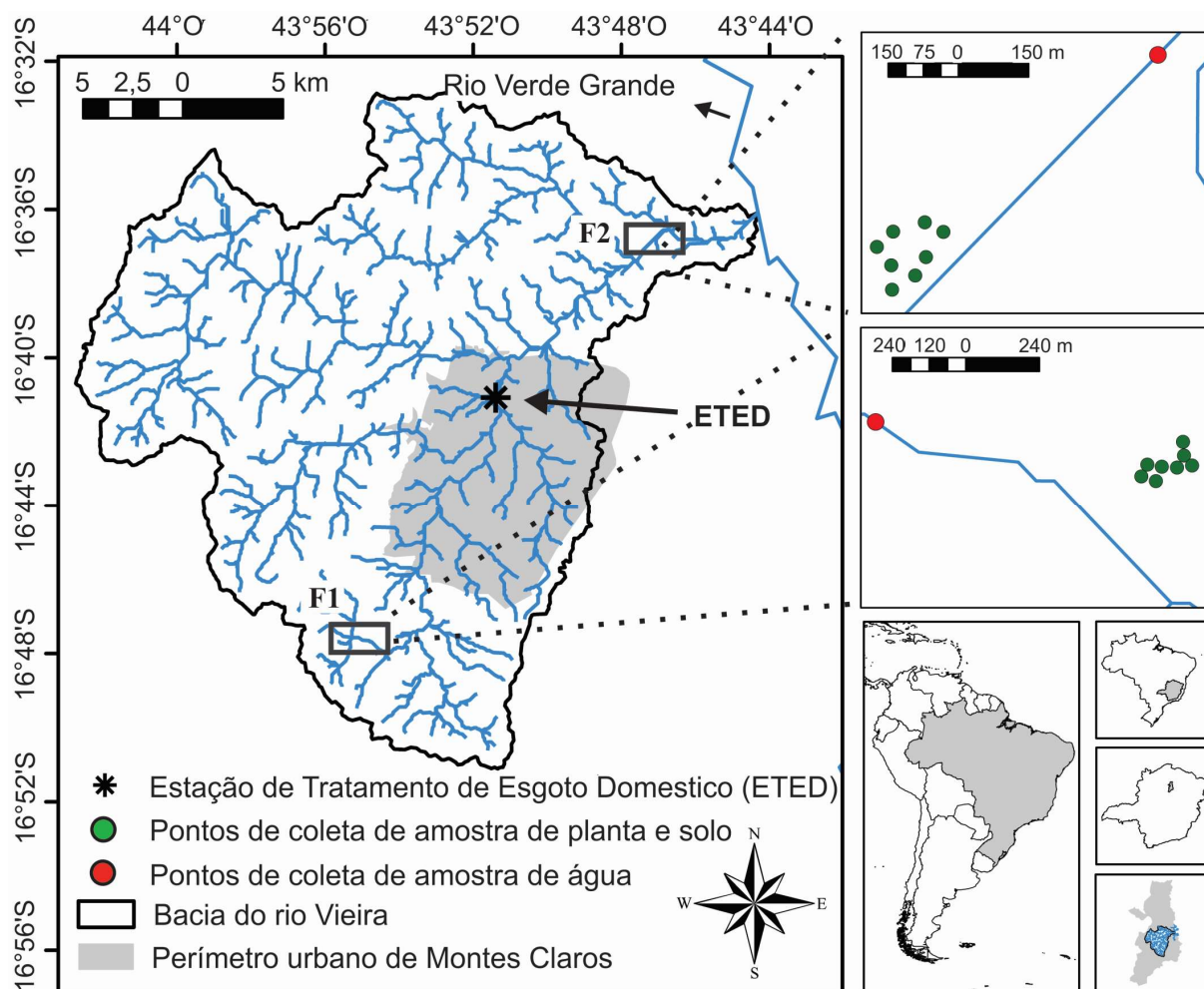


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo

O odor desagradável e a presença de resíduos sólidos e espumas brancas nas águas do rio Vieira são facilmente observados nos trechos que passam pela cidade de Montes Claros e à jusante da ETED.

3.2.2. Coleta de amostra

Para avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados em áreas irrigadas com água do rio Vieira, amostras de água, solo e planta foram coletadas em duas fazendas (pontos F1 e F2 da Figura 1) em julho de 2015. A fazenda F1 está localizada a montante da

cidade de Montes Claros e capta água do rio Vieira para irrigação de plantas forrageiras (*Pennisetum purpureum*), o sistema de irrigação utilizado é a aspersão. A fazenda F2 está localizada a jusante da cidade de Montes Claros e desvia parte da água do rio Vieira para uma área de irrigação por inundação, que cultiva plantas forrageiras (*Brachiaria mutica*) para alimentação de bovinos produtores de leite.

As amostras de água não filtrada do rio foram coletadas a cerca de 1,0 m da margem, nos locais onde é feita a captação de água usada na irrigação. As amostras de água foram armazenadas em recipientes de polipropileno, previamente lavados com solução de HNO_3 (10%) e água deionizada. Para preservação das amostras de água, foi adicionado cerca de 1,5 mL de HNO_3 (65%) imediatamente após a coleta e envasamento, com objetivo de reduzir o pH para valores inferiores a 2. Os recipientes contendo amostras foram mantidos em caixa térmica com gelo durante transporte para o laboratório, onde foram armazenados na geladeira a 4 °C até análise da concentração de metais pesados (APHA, 2012).

Em cada fazenda (F1 e F2), foram selecionados oito pontos para a coleta das amostras de solo e planta forrageira (Figura 1). A amostra de cada ponto foi composta por três sub amostras coletadas em uma área de 1 m². As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos para o transporte e armazenamento (GEBREKIDAN *et al.*, 2013).

A coleta das amostras de solo foi realizada na camada de 0 à 20 cm. No laboratório, as amostras foram secas em estufa a 60 °C por 72 horas, homogeneizadas em almofariz de ágata com pistilo e peneiradas em peneira de náilon de 0,3 mm.

Na amostragem de material vegetal, as plantas foram cortadas a 4 cm do solo. No laboratório, as amostras foram lavadas com água de torneira e água destilada para remoção de material particulado depositado na superfície da planta. Em seguida, todas as amostras foram secas em estufa a 75 °C até peso constante, moídas e peneiradas (peneira de náilon de 0,3 mm).

As amostras de solo e planta peneiradas foram armazenadas em tubos tipo Falcon para posterior análise do teor de metais pesados.

3.2.3. Análises químicas

Para elaboração das curvas analíticas, foram utilizados solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ para espectroscopia de absorção atômica da Sigma Aldrich (Alemanha) diluídas em diferentes concentrações com água ultrapura (Mili-Q, Millipore). Os elementos Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram quantificados no modo de atomização em chamas, composto por ar-acetileno (acetileno 2.8 AA) e o As foi determinado por meio de sistema de gerador de hidretos utilizando

argônio (99,999% de pureza) e ar-acetileno (acetileno 2.8 AA) (APHA, 2012). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para análise de metais totais, 100 mL da amostra de água foi misturada a 10 mL de HNO₃ (65%, PA) e levado para chapa de aquecimento, onde permaneceu evaporando até atingir um volume entre 10 a 20 mL (APHA, 2012). As amostras digeridas foram então filtradas por meio de papel de filtro quantitativo (Unifil, C42, faixa azul) e transferidas para tubos tipo Falcon. Para se obter um volume de 25 mL em cada amostra, foi adicionada água ultrapura (Milli-Q, Millipore). As concentrações de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, Modelo AA 240 FS).

Para digestão do solo, 0,50 g de cada amostra foi misturada à 9 mL de HNO₃ (65%, PA) e 3 mL de HCl (37%) e digeridas em forno de micro-ondas (Mars 6, CEM) de acordo com o método USEPA 3051A (USEPA, 1998). No caso das plantas forrageiras, 0,01 g de cada amostra foi misturada à 10 mL de HNO₃ (65%, PA) e digeridas de forma semelhante às amostras de solo.

Após o processo de digestão, as amostras de solo e planta foram filtradas por meio de papel de filtro quantitativo (Unifil, C42, faixa azul) e diluídas com água ultrapura (Milli-Q, Millipore) até atingir um volume de 25 mL. Os teores de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, Modelo AA 240 FS).

3.2.4. Indicadores e análises estatísticas

Para compreensão do impacto dos metais pesados presentes no solo, os seguintes indicadores foram calculados: fator de contaminação (CF) (Equação 1); índice de carga de poluição (PLI) (Equação 2); índice de geoacumulação (Igeo) (Equação 3); e índice de risco ecológico potencial (RI) (Equação 4). A avaliação do grau de contaminação por metais pesados usando esses coeficientes já foram empregados com sucesso em diversos trabalhos (VAROL, 2011; WANG *et al.*, 2018).

$$CF = \frac{C_{\text{metal}}}{C_{\text{referência}}} \quad (1)$$

O CF é a razão entre o teor de cada metal nas amostras de solo e o valor de referência. Os valores de referência adotados foram 0,23 mg kg⁻¹ para As (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1999); 35,00; 25,00; 20,00 e 20,00 mg kg⁻¹ para Cr, Cu, Ni e Pb, respectivamente (TAYLOR e MCLENNAN, 1995) e 49,50 mg kg⁻¹ para o Zn (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961).

A interpretação dos valores de CF foi sugerida por Hakanson (1980), onde $CF < 1$ indica baixa contaminação; $1 < CF < 3$ indica contaminação moderada; $3 < CF < 6$ indica contaminação considerável; $CF > 6$ indica contaminação muito alta.

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (2)$$

em que, CF é o fator de contaminação e n é o número de espécies de metais. O PLI apresenta uma visão geral da poluição em cada ponto amostral e também indica a contribuição de cada metal para a poluição. $PLI < 1$ indica que não há poluição por metais pesados no local, porém, $PLI > 1$ indica que existe poluição (VAROL, 2011).

O Igeo determina a contaminação do metal nos sedimentos, comparando os teores atuais com os valores de referência (Equação 3).

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1,5B_n} \right] \quad (3)$$

em que, C_n é a concentração do metal n nas amostras de sedimento e B_n é o valor de referência do elemento n . O fator 1,5 é introduzido na equação para minimizar as possíveis variações nos valores de referência, que podem ser atribuídos a efeitos litogênicos. O Igeo é classificado em sete grupos: $I_{geo} < 0$, praticamente não poluído; $0 \leq I_{geo} < 1$, não poluído para moderadamente poluído; $1 \leq I_{geo} < 2$, moderadamente poluído; $2 \leq I_{geo} < 3$, moderadamente para altamente poluído; $3 \leq I_{geo} < 4$, altamente poluído; $4 \leq I_{geo} < 5$, altamente para extremamente poluído; e $I_{geo} > 5$, extremamente poluído.

O RI é um coeficiente utilizado para avaliar o potencial risco ecológico de metais pesados em solos e foi proposto inicialmente por Hakanson (1980) (Equação 4).

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r = \sum_{i=1}^n T_r \times CF \quad (4)$$

em que, E_r é o coeficiente de risco ecológico de um determinado metal pesado e T_r o coeficiente de toxicidade de um único metal. Os coeficientes de toxicidade para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram 10, 2, 5, 5, 5 e 1, respectivamente (HAKANSON, 1980). Os critérios de classificação de E_r são: $E_r < 40$, risco ecológico potencial baixo; $40 \leq E_r < 80$, risco ecológico potencial moderado; $80 \leq E_r < 160$, risco ecológico potencial considerável; $160 \leq E_r < 320$, risco ecológico potencial alto; e $E_r \geq 320$, risco ecológico potencial muito alto (HAKANSON, 1980). A classificação de RI introduzida por (HAKANSON, 1980) foi baseada em oito parâmetros (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn e bifenilas policloradas (PCBs)), e como, nesse estudo, não foram avaliados todos esses parâmetros é recomendado que a classificação de RI seja ajustada de acordo com o número de elementos avaliados e a razão do coeficiente de toxicidade de cada parâmetro (WANG *et al.*, 2018). A classificação do RI ajustado é: $RI < 110$, risco ecológico

baixo; $110 \leq RI < 220$, risco ecológico moderado; $220 \leq RI < 440$, risco ecológico considerável; e $RI \geq 440$, risco ecológico muito alto.

Para compreensão da biodisponibilidade de um metal pesado, foi calculado o fator de transferência (TF), que neste estudo foi determinado por meio da relação entre o teor de metal na parte aérea da planta e no solo (Equação 5) (GEBREKIDAN *et al.*, 2013).

$$TF = \frac{\text{Teor de metal na parte aérea}}{\text{Teor de metal no solo}} \quad (5)$$

A análise de variância (ANOVA) e o teste F foram realizados, ao nível de 5% de probabilidade de erro, para verificar diferenças na contaminação por metais pesados entre a montante (F1) e a jusante (F2) da cidade de Montes Claros. Todas as análises estatísticas foram realizadas usando o programa R-plus® 3.2.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2017).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Contaminação por metais da água do rio Vieira usado na irrigação

As concentrações de As e Ni foram significativamente maiores ($p < 0,01$) na água do rio Vieira às margens da fazenda a jusante da ETED (F2), quando comparado a água do rio Vieira às margens da fazenda a montante da ETED (F1). Em contrapartida, o Cu apresentou maior concentração ($p < 0,01$) na água do rio Vieira às margens de F1. Nenhum dos valores de concentração de metais pesados encontrados nas duas fazendas (F1 e F2) foram maiores que os limites internacionais recomendáveis para o uso de água na irrigação (USEPA, 2012; WHO, 2006). No entanto, o Cu e Ni excederam os limites recomendados pela legislação brasileira para o uso de água na irrigação (CONAMA, 2009); sendo o Cu nas duas fazendas (F1 e F2) e o Ni somente na fazenda F2 (Tabela 1). É importante destacar que, dependendo do uso e ocupação do solo, a água pode se tornar inadequada para a prática da irrigação por inundação superficial, pois esse método de irrigação pode favorecer o contato direto da água contaminada com animais ou humanos.

Tabela 1. Concentração de metais pesados ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água do rio Vieira usadas para irrigação das fazendas F1 e F2, e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) permitida em água. (n=3)

Metais	Fazenda F1		Fazenda F2		(CONAMA, 2005)	(USEPA, 2012)	(WHO, 2006)
	Média	DP	Média	DP			
As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,4**	0,09	1,7	0,01	33	100	100
Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0	0,00	0,0	0,00	50	100	100
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	82,6**	0,74	19,4	2,61	13	200	200
Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0**	0,00	52,3	1,51	25	200	200
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0	0,00	0,0	0,00	33	5000	5000
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	189,1	5,94	197,6	23,25	5000	2000	2000

DP - Desvio Padrão; e ** ($p < 0,01$) indica diferença estatística (ANOVA; teste F) entre os valores médios de metais em F1 e F2.

3.3.2. Contaminação por metais de solos irrigados com água do rio Vieira

Os teores de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras de solo irrigado com água do rio Vieira em F2 foram significativamente maiores ($p < 0,05$) que em F1 (Tabela 2), o que indica poluição antropogênica das águas do rio Vieira, possivelmente pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais gerados na cidade de Montes Claros. A maior concentração de As e Ni nas amostras de água coletadas em F2 (Tabela 1) também reforçam o indicativo de poluição antropogênica das águas do rio Vieira.

Tabela 2. Teor de metais pesados (mg kg^{-1}), fator de contaminação (CF) e índice de carga de poluição (PLI) em amostras de solo irrigados com água do rio Vieira em duas fazendas (F1 e F2) (n = 8).

Metais	Fazenda F1			Fazenda F2			Máximo permitido	
	Média	DP	CF	Média	DP	CF	(EWERS, 1991)	(CONAMA, 2009)
As (mg kg^{-1})	0,3	0,05	1,40	0,6**	0,12	2,50	20,0	35,0
Cr (mg kg^{-1})	30,5	5,33	0,87	42,5**	5,27	1,21	100,0	150,0
Cu (mg kg^{-1})	15,9	4,01	0,64	20,0*	1,73	0,80	100,0	200,0
Ni (mg kg^{-1})	5,5	1,53	0,28	15,9**	0,86	0,79	50,0	70,0
Pb (mg kg^{-1})	10,2	2,50	0,51	13,7**	2,10	0,69	100,0	180,0
Zn (mg kg^{-1})	33,9	6,73	0,69	53,3**	7,97	1,08	300,0	450,0
PLI			0,65			1,06		

DP - Desvio Padrão; CF - fator de contaminação; PLI - índice de carga de poluição; * ($p < 0,05$) e ** ($p < 0,01$) indicam diferença estatística (ANOVA; teste F) entre os valores médios de metais em F1 e F2.

Os teores de metais pesados no solo da área de estudo foram superiores, na fazenda F2, a jusante da ETED, aos relatadas por Gebrekidan *et al.* (2013) para Cr ($31,02 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($3,27 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($51,83 \text{ mg kg}^{-1}$), exceto Cu ($25,25 \text{ mg kg}^{-1}$) e Ni ($26,00 \text{ mg kg}^{-1}$) em áreas irrigadas com água do rio Ginfel, poluído por efluentes produzidos em Sheba Tannery, Ethiopia. O teor de Cr relatado por Chary *et al.* (2008) ($33,00 \pm 12,00 \text{ mg kg}^{-1}$) e por Singh *et al.* (2010) ($19,21 \pm 3,26 \text{ mg kg}^{-1}$) também foi inferior ao valor médio encontrado em F2. No entanto, nenhum metal pesado detectado nas duas fazendas (F1 e F2) apresentou valores maiores que os limites internacional e brasileiro recomendáveis para solos (CONAMA, 2009; EWERS, 1991) (Tabela 2).

Os valores de CF indicaram que o Cu, Ni e Pb nas duas fazendas (F1 e F2) e o Cr e Zn na fazenda F1 apresentaram baixo nível de contaminação. O Cr e Zn em F2 e o As nas duas fazendas (F1 e F2) apresentaram nível de contaminação moderado, de acordo com o CF (HAKANSON, 1980). O PLI indicou a existência de poluição por metais pesados no solo irrigado com água do rio Vieira a jusante da cidade de Montes Claros, apesar do valor desse índice em F2 está próximo do limiar ($\text{PLI} = 1$), indicando existência ou não de poluição (VAROL, 2011) (Tabela 2).

Os valores médios dos índices de geoacumulação (Igeo) nos solos das duas fazendas (F1 e F2) apresentaram a seguinte ordem decrescente: $\text{As} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$. O As em F2 foi o único metal pesado que apresentou Igeo positivos, indicando presença de poluição. O valor de Igeo do As em F2 foi de 0,74, o que caracteriza o solo nessa área como não poluído para moderadamente poluído (Tabela 3). Os valores de Igeo de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas duas fazendas (F1 e F2) e de As em F2 foram negativos indicando ausência de poluição nos solos (Tabela 3).

Tabela 3. Avaliação dos índices de geoacumulação (Igeo) e do potencial risco ecológico de poluição por metais em amostras de solo irrigado com água do rio Vieira em duas fazendas (F1 e F2) (n = 8).

Pontos	Igeo						Média	
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		
Fazenda F1	-0,10	-0,78	-1,24	-2,44	-1,56	-1,13	-1,21	
Fazenda F2	0,74	-0,31	-0,90	-0,92	-1,13	-0,48	-0,50	
Média	0,32	-0,54	-1,07	-1,68	-1,34	-0,80		

Pontos	Er						RI	Nível de Risco
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		
Fazenda F1	13,98	2,21	3,85	1,25	1,31	6,97	29,56	Baixo
Fazenda F2	25,04	3,08	4,85	3,57	1,77	10,96	49,26	Baixo
Média	19,51	2,64	4,35	2,41	1,54	8,96	39,41	Baixo

RI - índice de risco ecológico potencial; e E_r - coeficiente de risco ecológico de determinado metal pesado.

O E_r médio de cada metal pesado analisado apresentou a seguinte ordem decrescente: As > Zn > Cu > Cr > Ni > Pb. Todos os metais analisados (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) apresentaram baixo risco ecológico nas duas fazendas (F1 e F2), segundo classificação de E_r proposta por Hakanson (1980). Apesar disso, os valores de E_r foram maiores em F2, o que indica aumento do risco ecológico em solo irrigado com água do rio Vieira a jusante da cidade de Montes Claros (Tabela 3). Os valores de RI foram inferiores a 110 em todos os locais de amostragem, indicando baixo risco ecológico potencial. O As contribuiu significativamente para o RI do meio ambiente, o que pode ser atribuído ao efeito de atividades antropogênicas. O As é utilizado como conservante de couro e madeira, aditivo de ligas metálicas e em herbicidas (HALLI *et al.*, 2014; THUONG *et al.*, 2013). O valor de RI também foi maior em F2 (Tabela 3).

3.3.3. Contaminação por metais de plantas irrigadas com água do rio Vieira

Os teores de As e Zn nas plantas de *Brachiaria mutica* em F2 foram significativamente maiores ($p < 0,05$) que os teores encontrados nas plantas de *Pennisetum purpureum* em F1. Por outro lado, o Cu apresentou maior concentração ($p < 0,01$) nas plantas de *Pennisetum purpureum* (F1). O teor médio de metais pesados nas plantas nas duas fazendas (F1 e F2) apresentaram a seguinte ordem decrescente: Zn > Cu > Ni > As. Não foi detectado presença de Cr e Pb nas plantas forrageiras nas duas fazendas (F1 e F2) (Tabela 4).

Tabela 4. Teor de metais pesados (mg kg⁻¹) em plantas forrageiras irrigadas com água do rio Vieira em duas fazendas (F1 e F2) e fator de transferência (TF). (n = 8)

Metais	Fazenda F1			Fazenda F2			Intervalos Normais ^a	Tolerância Agronômica das Culturas ^b	Valores Generalizados de TF ^c
	Média	DP	TF	Média	DP	TF			
As (mg kg ⁻¹)	0,22**	0,04	0,70	0,26	0,02	0,48	1 - 1,7	-	0,01 - 0,1
Cr (mg kg ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1 - 0,5	2	0,01 - 0,1
Cu (mg kg ⁻¹)	7,63**	0,68	0,51	4,60	1,18	0,23	5 - 30	5 - 20	0,1 - 10
Ni (mg kg ⁻¹)	0,50	0,35	0,10	1,05	1,11	0,07	0,1 - 5	1 - 10	0,1 - 1
Pb (mg kg ⁻¹)	0,02	0,05	0,00	0,34	0,96	0,03	5 - 10	0,5 - 10	0,01 - 0,1
Zn (mg kg ⁻¹)	50,77*	2,74	1,54	69,92	25,11	1,32	27 - 150	50 - 100	1 - 10

DP - Desvio Padrão; TF - fator de transferência; a - (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001);

b - (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1999, 2001; MACNICOL e BECKETT, 1985); c -

(KLOKE *et al.*, 1984). * (p < 0,05) e ** (p < 0,01) indicam diferença estatística (ANOVA; teste

F) entre os valores médios de metais em F1 e F2.

Nenhum metal excedeu os intervalos normais (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001) ou os valores de tolerância agronômica das culturas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1999, 2001; MACNICOL e BECKETT, 1985) (Tabela 4), inclusive o Cu e Ni que apresentaram concentrações na água maiores que os limites recomendados pela legislação brasileira para o uso de água na irrigação (CONAMA, 2005) (Tabela 1).

O teor de metais em plantas forrageiras não depende apenas do teor de metais no solo, mas também da eficiência de transferência dos metais do solo para as plantas. Essa eficiência pode ser estimada pelo TF, que é um dos indicadores-chave da exposição humana aos metais através da cadeia alimentar (CAO *et al.*, 2014), e é frequentemente usado para estudar a poluição ambiental (KHAN *et al.*, 2013). Os TFs nas duas fazendas (F1 e F2) apresentaram a seguinte ordem decrescente: Zn > As > Cu > Ni. Os maiores valores de TFs indicaram que o Zn e As foram facilmente transferidos do solo para as plantas forrageiras, em comparação com outros metais considerados nesse estudo. O As foi o único metal analisado nesse estudo que apresentou TFs maiores que os valores generalizados (KLOKE *et al.*, 1984) (Tabela 4).

A mobilidade do As no solo depende do pH, do potencial redox e do tipo e quantidade de compostos adsorventes (óxidos e hidróxidos de Fe³⁺, Al³⁺, Mn³⁺ ou Mn⁴⁺, substâncias húmicas e minerais de argila) presentes no solo (BISSSEN e FRIMMEL, 2003; OSCARSON *et al.*, 1983). Além disso, a quantidade de As adsorvido no solo diminuiu significativamente na presença de matéria orgânica (BISSSEN e FRIMMEL, 2003; REDMAN *et al.*, 2002). Portanto, as práticas de adubação do solo com esterco animal na fazenda F1 e o

uso, para irrigação na fazenda F2, da água do rio Vieira contaminada com esgoto proveniente da cidade de Montes Claros contribuíram para o aumento do teor de matéria orgânica nos solos dessas duas fazendas (F1 e F2). Essa maior quantidade de matéria orgânica no solo pode resultar em uma maior mobilidade de As (BISSEN e FRIMMEL, 2003; REDMAN *et al.*, 2002), o que corrobora com o fato do As, nesse estudo, ter apresentado TFs maiores que os valores generalizados (Tabela 4).

Os TFs de metais pesados foram menores em F2, quando comparados com os valores em F1 (Tabela 4), apesar do solo na fazenda F2 ter maior teor de metais pesados (Tabela 2). Isso pode ser atribuído à frequente inundação e secagem dos solos em F2, promovido pelo sistema de irrigação por inundação. Xie e Huang (1998) relataram que a saturação hídrica e secagem de solos promovidas pela irrigação do arroz inundado aumentaram o potencial redox do solo e, portanto, reduziram a solubilidade e disponibilidade de As.

3.4. CONCLUSÃO

A irrigação de áreas agrícolas com água residuária lançadas no rio Vieira aumentou a concentração de As e Ni na água; de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no solo; e de As e Zn em plantas forrageiras. O índice de carga de poluição (PLI) e o fator de contaminação (CF) indicaram existência de poluição e contaminação moderada por As, Cr e Zn no solo da fazenda a jusante da cidade de Montes Claros (F2), respectivamente.

Os valores dos indicadores de risco ecológico (E_r e RI) observados no solo das duas fazendas (F1 e F2) apresentaram baixo risco ecológico. No entanto, esses indicadores foram maiores em F2, o que indica aumento do risco ecológico em solo irrigado com água do rio Vieira a jusante da cidade de Montes Claros.

A irrigação superficial por inundação pode ter contribuído para o menor fator de transferência (TF) de metais pesados encontrado na fazenda F2, porém é preocupante o uso desse sistema de irrigação em áreas de pastagem, pois o contato direto do animal com água residuária pode facilitar a contaminação do leite ou da carne desses animais por metais pesados ou por outros compostos inorgânicos ou biológicos.

Além disso, é importante a atenção na contaminação das plantas forrageiras e do solo por As, pois esse metal foi o único que apresentou fator de transferência (TF) maior que os valores generalizados encontrados na literatura e índice de geoacumulação (I_{geo}) positivo, indicativo de poluição antropogênica.

4. USO DE ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA NA IRRIGAÇÃO: ASPECTOS PRODUTIVOS E NUTRICIONAIS DE MILHETO E PROPRIEDADES QUÍMICAS DE SOLO ARGILOSO E FRANCO ARENOSO

RESUMO

Esse experimento analisou o efeito do uso de água residuária tratada (ART) via irrigação no rendimento de massa seca, teor de nutrientes e sódio (Na) em plantas de milho (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) e nas propriedades químicas de solo argiloso (CS) e franco arenoso (SLS). O estudo foi conduzido em esquema fatorial 5 x 2, consistindo de cinco concentrações de ART (0, 25, 50, 75 e 100%), combinado com dois tipos de solo (CS e SLS). O cultivo em solo argiloso contribuiu para o aumento de massa seca e teor de nutrientes em milho, quando comparado com o cultivo em solo franco arenoso. O aumento da concentração de ART na água de irrigação aumentou a produção de massa seca e a absorção de nutrientes nas plantas de milho, favorecido pelo aumento na disponibilidade de nutrientes, capacidade de troca catiônica e saturação por base em ambos os solos. No solo argiloso, as plantas de milho irrigadas com 100% de ART apresentaram produção de massa seca de raízes 44% menor que as dos tratamentos irrigados com 75% de ART, o que pode estar associado ao aumento dos indicadores de salinização e sodificação do solo. A ART pode ser usada na irrigação de milho de forma sustentável, sendo recomendado o uso das concentrações 75 e 100% de ART na irrigação de solo argiloso e franco arenoso, respectivamente.

Palavras-chave: salinização do solo, *Pennisetum glaucum*, reúso de água, absorção de nutrientes, textura do solo.

4.1. INTRODUÇÃO

A escassez de água é um problema crescente que afeta negativamente o desenvolvimento econômico e a qualidade ambiental em todo o mundo (HARTLEY *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2010). A rápida urbanização e industrialização geram elevadas quantidades de águas residuárias, cada vez mais utilizadas como recursos valiosos para irrigação agrícola em áreas urbanas e periurbanas. Estima-se que pelo menos 10% da população mundial consome alimentos irrigados com efluentes e que mais de 20 milhões de hectares são irrigadas com águas residuárias em todo o mundo (BOUGNOM *et al.*, 2020; QURESHI *et al.*, 2016). O Brasil produz cerca de 13 milhões de m³ de esgoto tratado todos os dias (ANA, 2017a). Esse volume representa cerca de 15% da água doce consumida pela agricultura irrigada no Brasil (ANA, 2017b). Considerando que a necessidade hídrica média do milho é de 400 mm em um ciclo produtivo de 60 dias (DE ASSIS *et al.*, 2018), seria possível irrigar aproximadamente uma área de 195.000 hectares.

O milho é a sexta cultura alimentar mais importante no mundo, sendo que, 96% da sua produção é oriunda de regiões tropicais semiáridas (DE ASSIS *et al.*, 2018), ou seja, de locais onde há menor disponibilidade de água doce e o reuso de água é uma alternativa importante.

Diversos estudos relacionam a irrigação com água residuária tratada (ART) ao aumento da biomassa, da produção e da capacidade fotossintética; à melhoria do estado mineral; e à redução da aplicação de fertilizantes em diversas culturas, incluindo tomate (DEMIR e SAHIN, 2017), limão (PEDRERO *et al.*, 2012), pastagem (*Brachiaria decumbens*) (DUBE *et al.*, 2018), algodão (UZEN *et al.*, 2016), oliveira (*Olea europaea* L.) (BEN HASSENA *et al.*, 2018; TEKAYA *et al.*, 2016). No entanto, o risco de salinização do solo, danos às plantas sensíveis e contaminação por microrganismos, metais pesados ou medicamentos e produtos de cuidados pessoais são algumas desvantagens que representam riscos à saúde pública e à produção agrícola (BEDBABIS *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2013; CIRELLI *et al.*, 2012). As águas residuárias contêm altas concentrações de componentes salinos e partículas suspensas orgânicas e inorgânicas em comparação com a água doce, que podem modificar a estrutura, a capacidade de retenção e a infiltração de água do solo; aumentar o potencial osmótico; e diminuir a aeração do solo (PAUDEL *et al.*, 2016, 2017). Essa dinâmica é pouco estudada em solos de clima tropical e sua resiliência ao manejo agrícola da água residuária é dependente das propriedades do solo.

O planejamento, dimensionamento e manejo de sistemas de irrigação considerando esses riscos podem reduzir as consequências indesejáveis (WHO, 2006). No caso do uso de

ART na irrigação, uma alternativa para mitigar os impactos negativos é a utilização dos efluentes misturados à água doce, quando disponível, o que permite reduzir a concentração de constituintes químicos e biológicos presentes na água de irrigação (AYERS e WESTCOT, 1999; YU *et al.*, 2012).

A textura do solo tem grande influência sobre o efeito da água residuária na modificação das propriedades físicas, químicas e hidráulicas do solo (DUBE *et al.*, 2018; PAUDEL *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). Apesar disso, as diretrizes internacionais (WHO, 2006) e brasileira (CONAMA, 2005) consideram apenas a concentração de elementos químicos e biológicos presentes na água residuária para estabelecer os limites de restrição de uso na irrigação. Sendo assim, compreender as respostas do uso da água residuária no crescimento e desenvolvimento de plantas cultivadas em solos com diferenças texturais e estruturais poderia contribuir para o uso sustentável da água residuária na irrigação agrícola.

Este estudo teve como objetivo avaliar o uso de ART via irrigação na produtividade e nutrição de milho cultivado em solos tropicais e seus efeitos nas propriedades químicas e salinização de solos argiloso e franco arenoso.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Condições experimentais

O experimento foi desenvolvido entre os meses de abril e junho de 2018, em casa de vegetação na Universidade Federal de Minas Gerais, na cidade de Montes Claros-MG, Brasil (16°40'57,50" S; 43°50'26,07" O; 650 m). O clima da região é classificado, segundo Köppen, como Aw, tropical com inverno seco.

O delineamento estatístico do ensaio foi em blocos casualizados, com quatro repetições e disposto em esquema fatorial 5 x 2. Os tratamentos corresponderam a cinco níveis de concentração da ART (0, 25, 50, 75 e 100%) combinados com dois tipos solo (argiloso (CS) e franco arenoso (SLS)). Os níveis de concentração da ART correspondem, respectivamente, a: (i) água destilada (controle); (ii) 25% de ART + 75% de água destilada; (iii) 50% de ART + 50% de água destilada; (iv) 75% de ART + 25% de água destilada; e (v) 100% de ART (Figura 1).

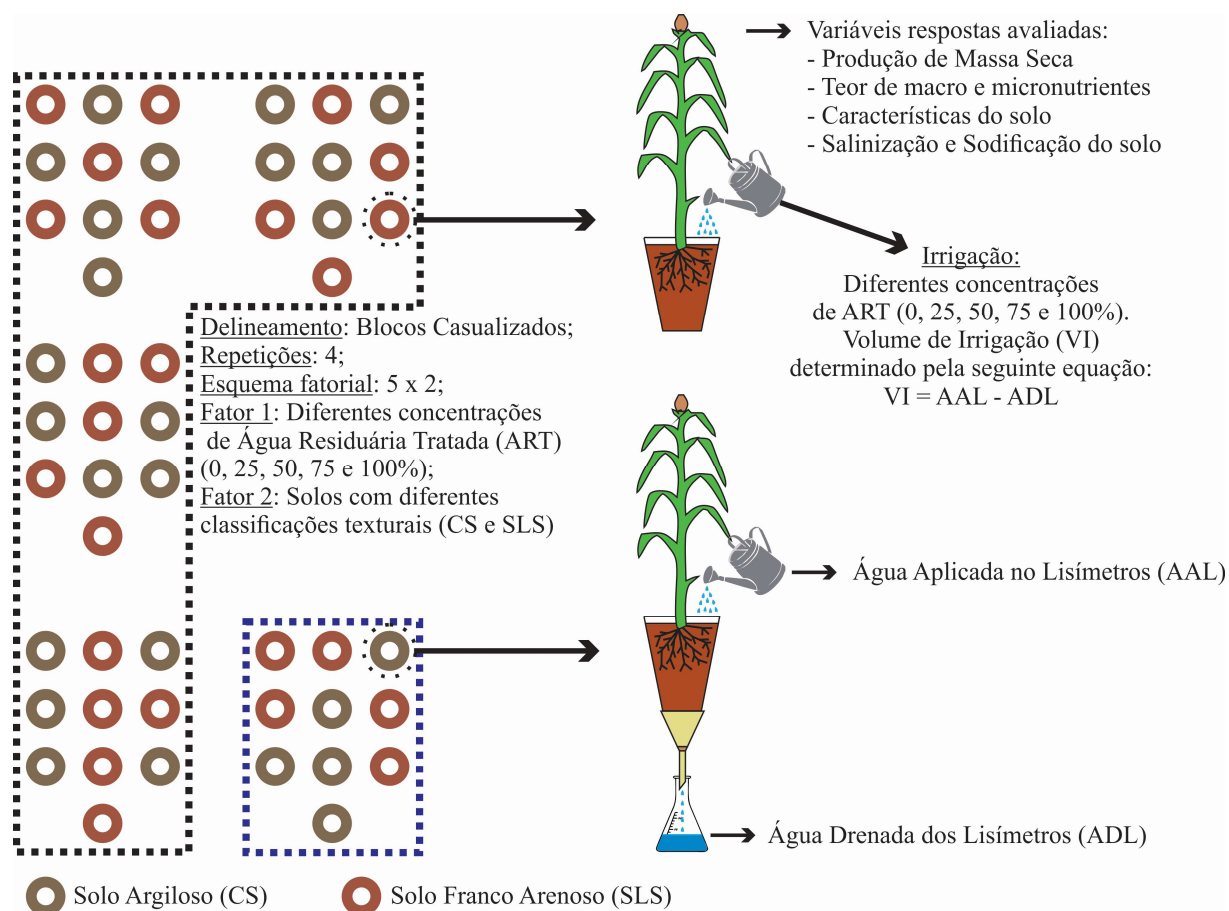


Figura 1. Representação esquemática da metodologia

4.2.2. Caracterização da água da água residuária tratada e dos solos

A ART utilizada na irrigação foi obtida da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de Montes Claros, MG, onde o esgoto sanitário coletado é submetido a um tratamento preliminar para retirada de materiais grosseiros e areia. Em seguida, o esgoto é submetido a tratamento biológico, por meio de reatores anaeróbios (RA). Na etapa seguinte, o efluente dos RA é direcionado para filtros biológicos aeróbios. O último processo de tratamento é a decantação. Após a coleta, a ART foi encaminhada para laboratório para caracterização química (Tabela 1), segundo APHA (2012).

Tabela 1. Concentração de elementos químicos presentes na água residuária tratada usada no experimento

	Unidades	ART	Grau de restrição do uso na irrigação ^a			Concentrações máximas para irrigação ^a
			Nenhum	Leve a moderado	Severo	
N	mg L ⁻¹	413,6	< 5	5 a 30	> 30	-
P	mg L ⁻¹	5,1	-	-	-	-
K	mg L ⁻¹	0	-	-	-	-
Ca	mg L ⁻¹	50,5	-	-	-	-
Mg	mg L ⁻¹	7,0	-	-	-	-
S	mg L ⁻¹	15,6	-	-	-	-
Zn	mg L ⁻¹	0,6	-	-	-	2
Fe	mg L ⁻¹	1,3	< 0,1 ^b	0,1 a 1,5 ^b	> 1,5 ^b	5
Mn	mg L ⁻¹	0,1	< 0,1 ^b	0,1 a 1,5 ^b	> 1,5 ^b	0,2
Cu	mg L ⁻¹	0,01				0,2
B	mg L ⁻¹	0,2	< 0,7	0,7 a 3	> 3	-
CE	dS/m	1,1	< 0,7	0,7 a 3	> 3	-
RAS	([mel L ⁻¹] ^{1/2})	5,3	> 1,2 CE ^e	1,2 a 0,3 CE ^e	< 0,3 CE ^e	-
Na	mg L ⁻¹	150,8	< 69 ^c	> 69 ^c	-	-
			< 69 ^d	69 a 207 ^d	> 207 ^d	-

ART – Água residuária tratada; CE – Condutividade Elétrica; RAS – Razão de Adsorção de Sódio; a – (WHO, 2006); b, c e d – valores de restrição referentes aos métodos de irrigação gotejamento, aspersão e superficial, respectivamente; e – os graus de restrição referentes à RAS são determinados em função da CE.

Os solos utilizados nos ensaios foram coletados na camada de 0 a 0,30 m de profundidade em um Latossolo Vermelho (LV) e em um Cambissolo Háplico (CH), classificados conforme EMBRAPA (2013). O solo argiloso, classificado como CH, foi obtido de uma área de cultivo de eucaliptos (16°40'22,23" S; 43°50'29,41" O) e o solo franco arenoso, classificado como LV, de uma pastagem (16°55'16,34" S; 43°57'60,00" O). Ambos os solos foram destorroados, secos ao ar e peneirados (peneira de 2 mm), antes de serem encaminhadas para laboratório para caracterização física e química (Tabela 2).

Tabela 2. Características físicas e químicas dos solos usados no experimento

	pH	MO	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC	SB	CC ^a	Areia	Silte	Argila
	em H ₂ O	g kg ⁻¹	mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					%				
CS	5,7	60,1	6,42	106	5,20	1,15	0	3,17	9,79	68	33	20	40	40
SLS	5,3	38,8	1,99	10	0,47	0,25	0,3	2,45	3,20	23	20	78	10	12

CS – Solo Argiloso; SLS – Solo Franco Arenoso; pH em água destilada; P e K, extrator Mehlich-1; MO – Matéria Orgânica; SB – Saturação por Base; CTC – Capacidade de Troca Catiônica.

4.2.3. Instalação e gerenciamento do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação protegido de chuva e temperatura variando de 13 a 34 °C. Vasos de 14 L, com vedação no fundo para evitar a drenagem de água, foram preenchidos com 11 kg de solo. Ureia, superfosfato simples e cloreto de potássio foram aplicados para fornecer 250 mg de nitrogênio (N), 350 mg de fósforo (P) e 300 mg de potássio (K) por vaso, o que equivale a 50 kg ha⁻¹ de N, 70 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 60 kg ha⁻¹ de K₂O (RIBEIRO *et al.*, 1999). Esses fertilizantes foram incorporados previamente nos solos utilizados no ensaio.

No plantio do milho (*Pennisetum glaucum*), foram semeadas dez sementes por vaso e dez dias após a emergência (DAE) foi realizado um desbaste, mantendo duas plantas por vasos. As plantas daninhas foram removidas manualmente durante o experimento.

Os tratamentos correspondentes aos cinco níveis de diluição da ART (0, 25, 50, 75 e 100%) começaram a serem aplicados via irrigação 10 DAE, antes disso, os vasos foram irrigados apenas com água destilada (Figura S1). Para obter a lâmina adequada de irrigação foram implantados na mesma condição de forma paralela, 10 vasos idênticos aos usados no experimento, porém com um sistema de drenagem no fundo, de forma que, cada vaso recebeu um dos dez tratamentos. Isto constituiu um sistema de lisímetros de drenagem, ilustrado na Figura 1. A lâmina de irrigação aplicada nas parcelas experimentais (vasos com vedação no fundo) foi determinada pelo volume de água aplicada nos lisímetros subtraído pelo volume médio de água drenado pelos lisímetros (Figura 1 e S1).

A Tabela 3 apresenta a quantidade (mg vaso⁻¹) de macro e micronutrientes e Na adicionados via irrigação em cada nível de diluição de ART ao final do experimento. O solo argiloso e o solo franco arenoso receberam lâminas idênticas de irrigação.

Tabela 3. Quantidade total de elementos químicos por vaso adicionados via irrigação em cada nível de diluição de água residuária tratada (ART)

ART	N	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Fe	Mn	Cu	B	Na
(%)	mg vaso ⁻¹											
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25	1251,86	15,44	0,00	152,85	21,19	47,22	1,82	3,93	0,30	0,03	0,61	456,43
50	2503,73	30,87	0,00	305,70	42,37	94,43	3,63	7,87	0,61	0,06	1,21	912,87
75	3755,59	46,31	0,00	458,55	63,56	141,65	5,45	11,80	0,91	0,09	1,82	1369,30
100	5007,46	61,75	0,00	611,40	84,75	188,87	7,26	15,74	1,21	0,12	2,42	1825,74

O solo argiloso e o solo franco arenoso receberam as mesmas lâminas de irrigação.

4.2.4. Amostragem e análise de planta e solo

Aos 66 DAE, a parte aérea das plantas de milho foi colhida por meio de corte rente ao solo. As raízes foram cuidadosamente separadas do solo por meio de lavagem. A parte aérea e as raízes de cada planta foram acondicionadas em saco de papel kraft e secas em estufa de ventilação forçada de ar com temperatura média de 60 °C até peso constante. A média dos pesos da parte aérea e raiz das duas plantas presentes em cada parcela experimental foi considerada na análise estatística.

Para determinar os teores foliares de macro e micronutrientes e Na, foi coletada, aos 66 DAE, a quarta folha totalmente expandida do ápice para a base do caule das duas plantas dentro da área útil de cada parcela. O material foi levado para laboratório, seco em estufa de circulação forçada a 65 °C até peso constante, triturado em moinho tipo Willey e peneirado (peneira de 2 mm) para posterior extração por meio de digestão nitroperclórica (P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn), sulfúrica (N) e calcinação em mufla (B), conforme descrito por SILVA (2009).

A coleta das amostras de solo foi realizada na camada de 0 à 20 cm aos 66 DAE. No laboratório, as amostras foram secas ao ar livre, homogeneizadas em almofariz de ágata com pistilo e peneiradas em peneira de náilon de 0,3 mm. Os seguintes atributos químicos foram avaliados: matéria orgânica (TEDESCO *et al.*, 1995), pH, fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), capacidade de troca de cátions (CTC), saturação por bases (SB) (EMBRAPA, 1997) e sódio (Na).

Para análise do teor de Na, amostras de solo, raízes e parte aérea foram misturadas à 10 mL de HNO₃ (65%, PA) e digeridas em forno de micro-ondas (Mars 6, CEM) de acordo com o método USEPA 3051A (USEPA, 1998). Os teores de Na foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, Modelo AA 240 FS).

4.2.5. Análise de dados

Para compreensão do impacto de sais presentes no solo, foram calculados a razão de adsorção de sódio (RAS) (Equação 1) e a porcentagem de sódio trocável (PST) (Equação 2).

$$RAS = \frac{Na}{\sqrt{\frac{(Ca + Mg)}{2}}} \quad (1)$$

$$PST = \frac{Na}{[Ca + Mg + K + Na + (H + Al)]} \times 100 \quad (2)$$

em que, RAS e PST são representados nas unidades $(mmol\ kg^{-1})^{0,5}$ e %, respectivamente; e Ca, Mg, K, Na e H+Al são os teores de cálcio, magnésio, potássio e sódio e a acidez potencial, respectivamente, todos em $mmol\ L^{-1}$.

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F. Em casos de significância entre os níveis de concentração de ART, foi realizado o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro. Além disso, análise multivariada do conjunto de dados foi realizada por meio da análise de correspondência canônica (CCA). Todas as análises estatísticas foram realizadas usando o software R, versão 3.4.2 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2017).

4.3. RESULTADOS

4.3.1. Produção de massa seca de milho

A interação entre os fatores tipo de solo e concentração de ART na água de irrigação foi significativa ($p \leq 0,05$) para a produção de matéria seca da parte aérea e raízes de plantas de milho. O aumento da concentração de ART na água de irrigação aplicada em solo argiloso e franco arenoso aumentou a massa seca da parte aérea e de raízes de milho (Figura 2). As plantas irrigadas com 75 e 100% de ART apresentaram os maiores valores de massa seca da parte aérea, 40,56 e 39,16 $g\ planta^{-1}$, respectivamente, no solo argiloso e 17,01 e 19,41 $g\ planta^{-1}$, respectivamente, no solo franco arenoso. As plantas irrigadas com 75% de ART apresentaram maior massa seca de raiz (8,40 $g\ planta^{-1}$) no solo argiloso, diferindo significativamente ($p \leq 0,05$) das demais concentrações de ART usadas na água de irrigação (Figura 2).

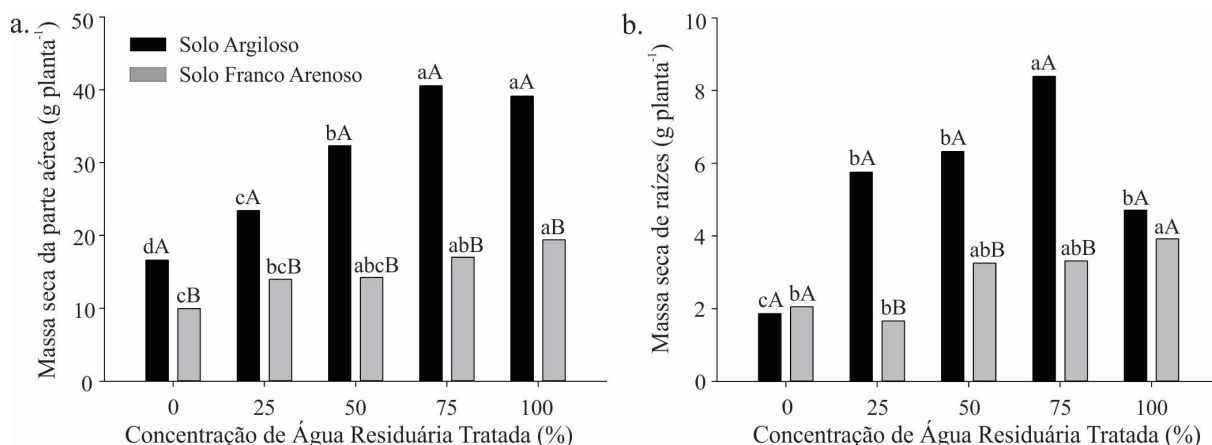


Figura 2. Efeito do aumento da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos na massa seca da parte aérea (a) e de raízes (b) de plantas de milho. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente.

As plantas de milho cultivadas em solo argiloso apresentaram maior produção de massa seca na parte aérea, independentemente da concentração de ART aplicada na irrigação, quando comparado com as plantas cultivadas em solo franco arenoso (Figura 2a). Em concentrações de 25, 50 e 75% de ART, plantas cultivadas no solo argiloso apresentaram maior massa seca de raízes do que em cultivo no solo franco arenoso (Figura 2b).

4.3.2. Teor de macro e micronutrientes

A interação entre os fatores tipo de solo e concentração de ART na água de irrigação foi significativa ($p \leq 0,05$) para o teor de N, P, Ca, S, Cu e Zn em folhas de milho (Figuras 3a, b, d, e, g e h). O aumento da concentração de ART na água de irrigação aplicada em ambos os solos promoveu aumento no teor de nutrientes nas folhas de milho, com exceção do Zn no solo franco arenoso.

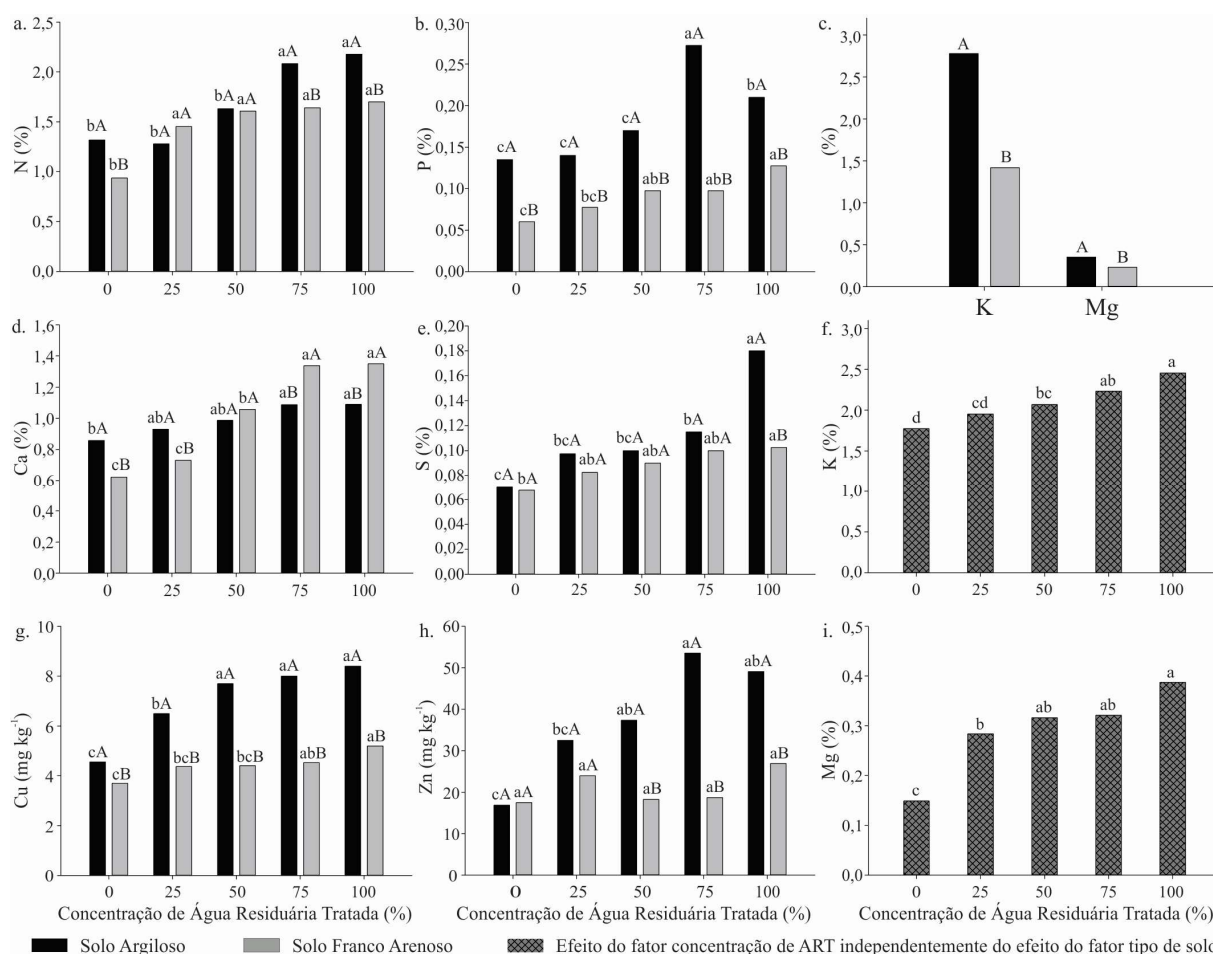


Figura 3. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no teor de N (a), P (b), K (c e f), Mg (c e i), Ca (d), S (e), Cu (g) e Zn (h) em folhas de milho. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente. Os níveis máximos de P, K, Mg, Ca, S, Cu e Zn toleráveis por bovinos são de 0,7%, 2%, 0,6%, 1,5%, 0,4%, 40 mg kg⁻¹ e 500 mg kg⁻¹, respectivamente, segundo NRC (2005).

O aumento na concentração de ART na água de irrigação promoveu aumento no teor de K e Mg nas folhas de milho (Figuras 3f e i). As plantas de milho irrigadas com 100% de ART apresentaram valores médios de K e Mg (2,46 e 0,39%, respectivamente) maiores ($p \leq 0,05$) que as plantas irrigadas sem ART (1,78 e 0,15%, respectivamente) (Figuras 3f e i), resultando no incremento de 38 e 160%, respectivamente. As plantas cultivadas no solo argiloso apresentaram capacidade de absorção de N, P, K, Mg, S, Cu e Zn maior ou igual ao das plantas cultivadas em solo franco arenoso, em todas as concentrações de ART. Em relação ao Ca, as plantas cultivadas em solo franco arenoso e irrigadas com 75 e 100% apresentaram maior teor desse nutriente, em comparação com as plantas cultivadas em solo argiloso (Figuras 3).

4.3.3. Propriedades químicas dos solos

A interação entre os fatores tipo de solo e concentração de ART na água de irrigação foi significativa ($p \leq 0,05$) para o pH do solo e os teores de matéria orgânica (MO), P, K, saturação por base (SB) e capacidade de troca de cátions (CTC) no solo (Figuras 4a, b, c, d, h e i). O aumento da concentração de ART na água de irrigação aumentou o teor de P, CTC e MO no solo argiloso; e de pH, K e SB no solo franco arenoso. Em relação ao teor de K no solo argiloso, o aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu decréscimo no teor desse nutriente no solo, sendo que, quando irrigado apenas com água destilada, o teor de K foi de $81,10 \text{ mg kg}^{-1}$, e, nas demais concentrações de ART, o teor de K foi estatisticamente igual ($p > 0,05$), com valor médio de $38,99 \text{ mg kg}^{-1}$. O aumento da concentração de ART na água de irrigação não promoveu diferenças significativas ($p > 0,05$) nos teores de P, CTC e MO no solo franco arenoso; e de pH e SB no solo argiloso (Figuras 4a, b, c, d, h e i).

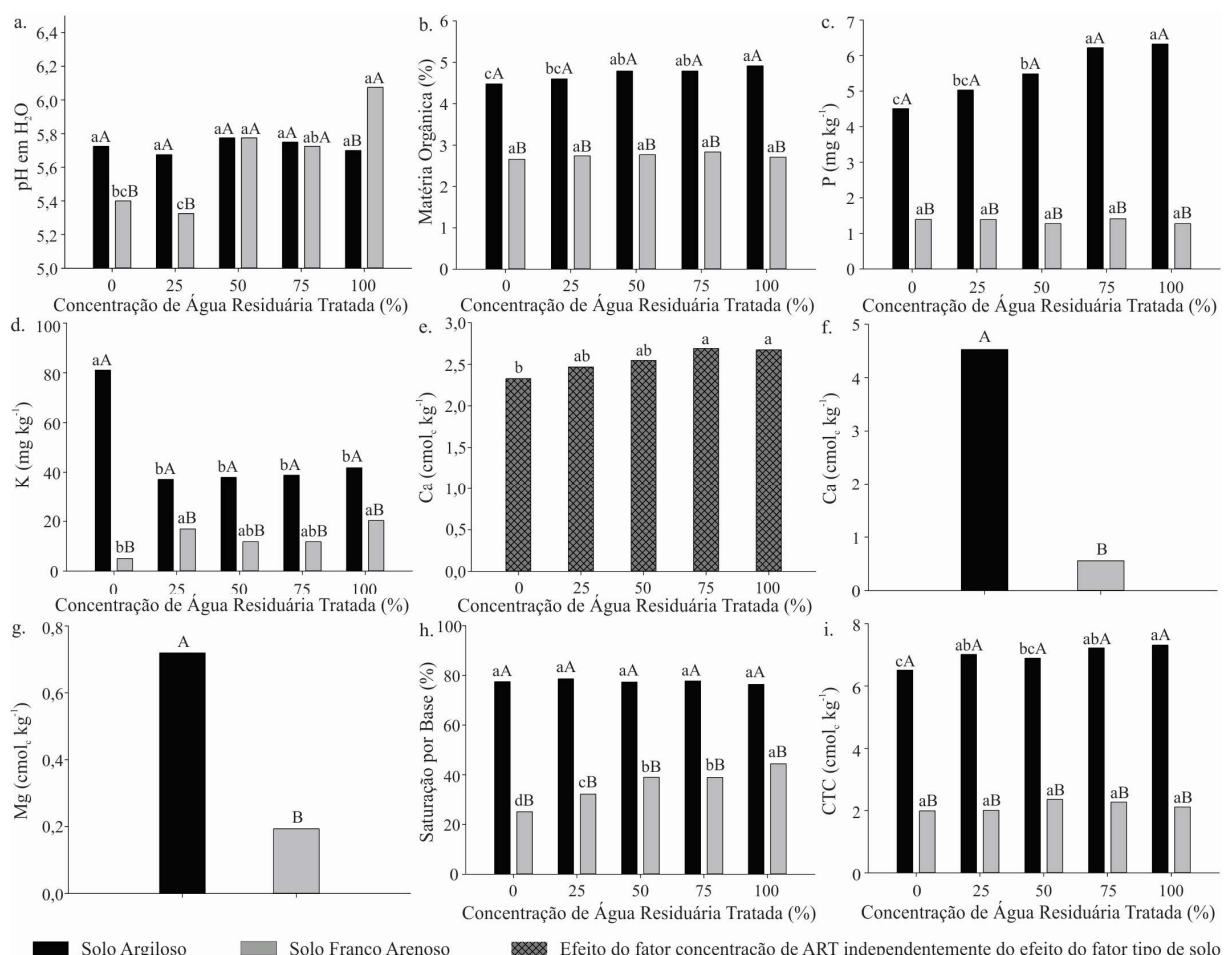


Figura 4. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no pH (a), teor de MO (b), P (c), K (d), Ca (e e f), Mg (g), SB (h), CTC (i) no solo. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente.

O aumento na concentração de ART na água de irrigação aumentou o teor de Ca no solo, sendo que os tratamentos irrigados com 75 e 100% de ART apresentaram valores médios de Ca estatisticamente iguais ($p > 0,05$) e cerca de 13% maiores que os valores observados nos solos irrigados somente com água destilada (Figura 4e). O aumento na concentração de ART na água de irrigação também aumentou o pH do solo franco arenoso, sendo que os tratamentos irrigados com 100% de ART apresentaram os maiores valores de pH do solo (6,08), cerca de 11% maiores que os valores observados nos solos irrigados somente com água destilada (Figura 4a). O solo argiloso apresentou maior teor de P, K, Ca, Mg, CTC, SB e MO que o solo franco arenoso em todas as concentrações de ART, com taxas média de incremento de 309, 260, 715, 272, 226, 116 e 72%, respectivamente (Figura 4).

4.3.4. Salinização e sodificação do solo e teor de Na em plantas

A interação entre os fatores tipo de solo e concentração de ART na água de irrigação foi significativa ($p \leq 0,05$) para o teor de Na na parte aérea das plantas de milho. O aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu aumento no teor de Na na parte aérea das plantas de milho em ambos os solos (Figuras 5a). Em relação ao teor de Na nas raízes das plantas de milho e no solo, e CE, RAS e PST no solo, não foi observado interação significativa ($p > 0,05$) entre os fatores tipo de solo e concentração de ART na água de irrigação. No entanto, a aplicação de níveis crescentes de ART na água de irrigação aumentou o teor de Na no solo, a CE, RAS e PST, favorecendo o acúmulo de Na nas plantas de milho (Figura 5).

Os tratamentos irrigados com 100% de ART apresentaram maior teor médio de Na nas raízes e no solo, CE, RAS e PST (751 mg kg^{-1} , $41,75 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,34 \text{ dS m}^{-1}$, $0,80 (\text{mmol kg}^{-1})^{0.5}$ e $10,53\%$, respectivamente) que aqueles irrigados somente com água destilada (249 mg kg^{-1} , $20,64 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,14 \text{ dS m}^{-1}$, $0,48 (\text{mmol kg}^{-1})^{0.5}$ e $5,90\%$, respectivamente), resultando no incremento de 200, 100, 134, 68 e 79% para essas características, respectivamente. O solo franco arenoso apresentou maior teor de Na nas raízes, RAS e PST; e menor teor de Na e CE no solo, quando comparado com o solo argiloso, com taxas de variação de 13, 28, 37, 81 e 151%, respectivamente (Figura 5).

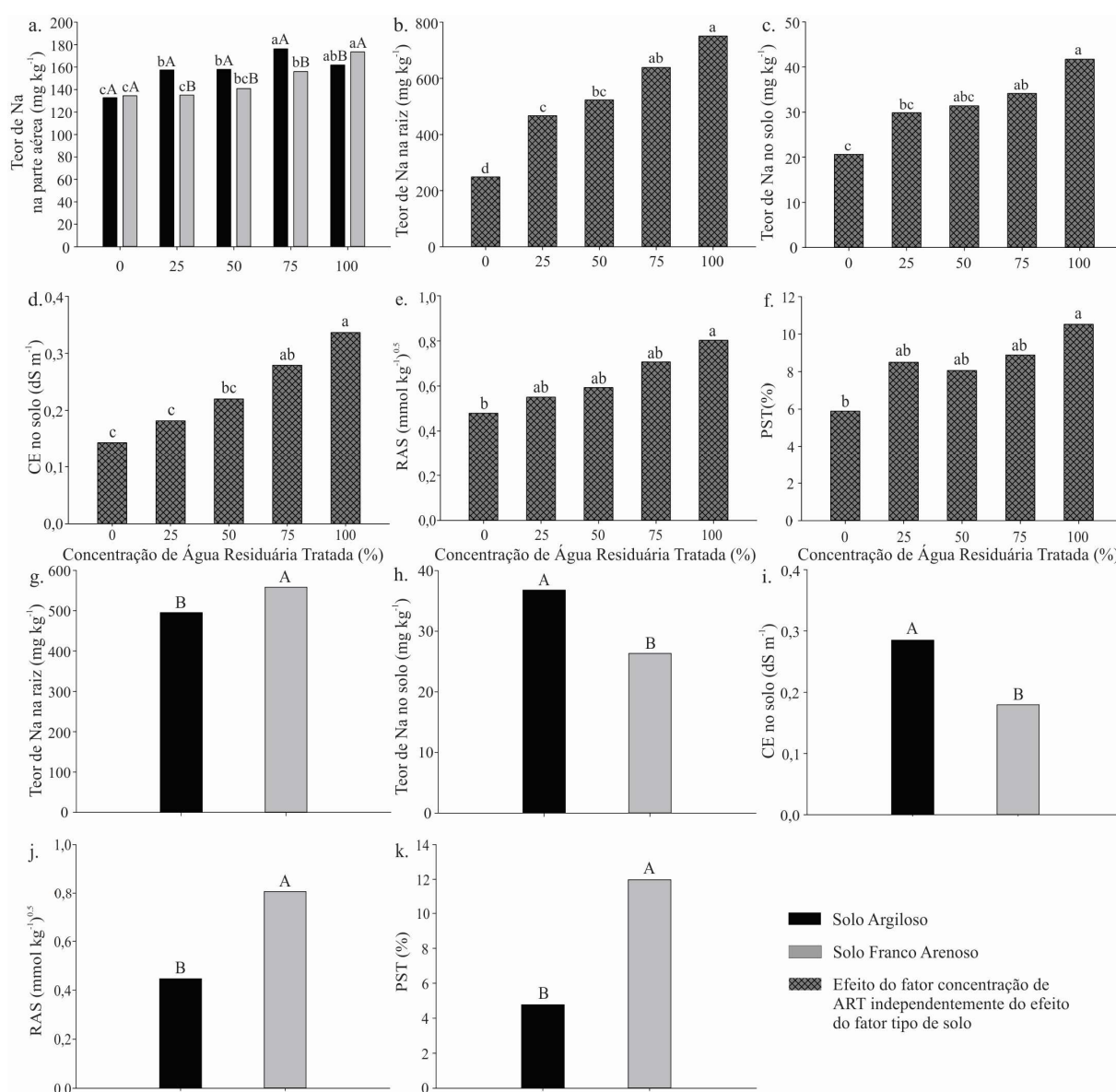


Figura 5. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no teor de Na na parte aérea (a), raízes (b e g) e solo (c e h); na condutividade elétrica (EC) (d e i); na razão de adsorção de sódio (RAS) (e e j); e na porcentagem de sódio trocável (PST) (f e k) do solo. As diferentes letras minúsculas e maiúsculas acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART e os tipos de solo, respectivamente.

4.4. DISCUSSÃO

O aumento da massa seca da parte aérea e de raízes em ambos os solos devido ao aumento da concentração de ART na água de irrigação (Figura 2) pode ter ocorrido em resposta ao aumento da disponibilidade de nutrientes e ao maior pH e teores de matéria orgânica, SB e CTC no solo (Tabela 3 e Figura 4), após a aplicação de ART. Por outro lado, indicam que não

houve efeito prejudicial para o crescimento da parte aérea das plantas em relação ao aumento das concentrações de Na e aos indicadores de salinização e sodificação do solo.

Resultados semelhantes foram relatados por Ben Hassena *et al.* (2018) e Dube *et al.* (2018), que observaram aumento da biomassa de *Olea europaea* L. cv. Chetoui e *Brachiaria decumbens*, respectivamente, irrigadas com água residuária. Esse comportamento de resposta de plantas a aplicação de ART é atribuído ao fato das águas residuárias serem fontes de nutrientes e de compostos orgânicos solúveis (AMAN *et al.*, 2018; IQBAL *et al.*, 2015), o que foi observado na ART usada neste estudo (Tabela 1).

A utilização de ART na irrigação propicia respostas distintas no crescimento e produção de plantas devido a variações na sua composição química, capacidade de adaptação das espécies utilizadas e período de irrigação (BEN HASSENA *et al.*, 2018; KHAWLA *et al.*, 2019).

No solo argiloso, a aplicação de 100% de ART na água de irrigação também aumentou o teor de Na no solo e nas plantas de milho, e os indicadores de salinização e sodificação do solo (CE, RAS e PST) (Figura 5), implicando na redução da massa seca de raízes (Figura 2b) em comparação ao tratamento com 75% de ART. Resultados semelhantes foram relatados por GÓMEZ-BELLOT *et al.* (2014), que também observaram redução na massa seca de raízes devido ao uso de água residuária na irrigação. Embora, os efeitos da ART na irrigação de lavouras ocorram de forma mais grave após anos, efeitos significativos e importantes na fisiologia de plantas, no transporte de água nas raízes e nas proteínas intrínsecas da membrana plasmática (PIPs) ocorrem rapidamente, principalmente em plantas cultivadas em solo argiloso (PAUDEL *et al.*, 2017).

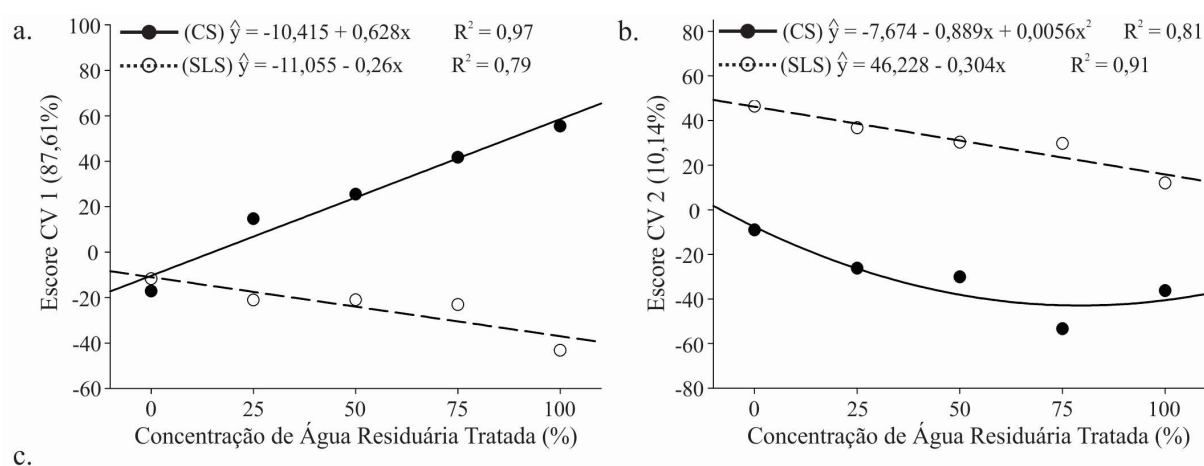
A irrigação com água residuária diminui a funcionalidade do sistema radicular em consequência do aumento da prolina e redução do potencial osmótico, principalmente em solo argiloso (PAUDEL *et al.*, 2016). A menor aeração do solo, o acúmulo de contaminantes provenientes de ART e sua sorção no solo ao redor das raízes são possíveis razões para a menor produção de massa seca de raízes nos tratamentos irrigados com 100% de ART em solo argiloso (ASLI e NEUMANN, 2010; PAUDEL *et al.*, 2016, 2017).

O aumento do teor de macro e micronutrientes nas folhas de milho, devido à aplicação de ART na água de irrigação (Tabela 1 e Tabela 3), corrobora com outros estudos (AMAN *et al.*, 2018; BEN HASSENA *et al.*, 2018; CORBEL *et al.*, 2016; DUBE *et al.*, 2018; YASEEN *et al.*, 2017). Além disso, a aplicação de ART contribuiu para melhorias nas características físico-químicas de solos, aumentando o teor de matéria orgânica (Figura 4b) e a CTC (Figura 4i) no solo argiloso, e o pH (Figura 4a) e a saturação por base (Figura 4h) no solo

franco arenoso, o que também pode ter favorecido o maior teor de nutrientes nas folhas de milho. Com isso, uso de água residuária na irrigação agrícola pode propiciar melhorias nas características físico-químicas de solos (IQBAL *et al.*, 2015).

Apesar do aumento da concentração de ART na água de irrigação ter promovido aumento nos teores de nutrientes nas folhas de milho, nenhum nutriente, com exceção do K, excedeu os níveis máximos toleráveis para bovinos (NRC, 2005). Os teores de K nas folhas de milho excederam os níveis máximos toleráveis para bovinos (NRC, 2005) quando irrigados com concentrações de ART iguais ou maiores que 50% (Figura 3f) e quando cultivadas em solo argiloso (Figura 3c). No entanto, destaca-se que a ART promoveu indiretamente a maior absorção de K do solo pelo milho, uma vez que o solo argiloso apresentou elevados teores naturais de K (Tabela 2), 960% maiores que no solo arenoso, em detrimento da ausência de K na água residuária (Tabela 1).

Os resultados relatados acima mostram os efeitos de fatores experimentais em cada variável resposta separadamente. A análise multivariada (análise de correspondência canônica (CCA)) apresentada na Figura 6 permite integrar esses dados e avaliar qual das variáveis resposta (consideradas simultaneamente) mais contribui para as diferenças entre os fatores experimentais. De acordo com a CCA, as 24 variáveis resposta originais foram reduzidas a duas variáveis canônicas (CV 1 e CV 2) que representam 97,75% da variabilidade total dos dados: 87,61% para o primeiro (CV 1) e 10,14% para o segundo (CV 2) (Figura 6).



Números em negrito indicam correlação significativa ($r \geq 0,70$ ou $r \leq -0,70$)

Figura 6. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e dos solos argiloso (CS) e franco arenoso (SLS) nos escores das variáveis canônicas CV 1 (a) e CV 2 (b), e correlação de Pearson entre variáveis canônicas (CV 1 e CV 2) e todas as variáveis resposta analisadas (c).

As variáveis resposta produção de matéria seca da parte aérea; teor foliar de P, K, Zn e Cu; e teor de P, Ca, Mg, CTC, SB e MO no solo apresentaram correlação significativa positiva ($r \geq 0,70$) com CV 1 (Figura 6c), o que demonstra maior nível de influência do aumento da concentração de ART na água de irrigação nessas variáveis (Figura 6a). No solo argiloso, o aumento da concentração de ART na água de irrigação favoreceu significativamente o aumento de matéria seca da parte aérea; teor foliar de P, K, Zn e Cu; e teor de P, Ca, Mg, CTC, SB e MO no solo (Figura 6a).

Em relação a CV 2, as variáveis resposta produção de matéria seca de raízes e parte aérea; teor foliar de P, K, Mg, Zn e Cu; e teor de P, Ca, Mg, CTC, SB e MO no solo apresentaram correlação significativa negativa ($r \leq -0,70$) (Figura 6c), o que indica maior nível de influência do aumento da concentração de ART nessas variáveis (Figura 6b).

Em geral, assim como observado nas análises univariada e multivariada (CCA), os resultados deste trabalho mostram que o aumento da concentração de ART na água de irrigação

favoreceu, em ambos os solos (CS e SLS), o aumento produtivo e nutricional das plantas de milho (Figuras 2, 3, e 6), além de contribuir para o aumento da disponibilidade de nutrientes e melhoria de características químicas do solo (Figuras 5 e 6). Esses resultados estão de acordo com os relatados na literatura sobre os efeitos positivos no crescimento e no rendimento de diferentes espécies de plantas quando irrigadas com águas residuais tratadas (AMAN *et al.*, 2018; BEN HASSENA *et al.*, 2018; DUBE *et al.*, 2018).

Outra preocupação debatida na literatura científica é a possibilidade de salinização e sodificação do solo pelo uso de água residuária na irrigação agrícola (EREL *et al.*, 2019; GANJEGUNTE *et al.*, 2018). Neste trabalho, apesar de ter sido observado, na análise multivariada, correlação não significativa ($0,70 > r > -0,70$) entre as variáveis canônicas (CV 1 e CV2) e as variáveis resposta relacionadas à salinização e sodificação do solo (teores de Na nas plantas de milho e no solo e da CE, RAS e PST no solo) (Figura 6c), observou-se, na análise univariada, aumento dos teores de Na nas plantas de milho e no solo e da CE, RAS e PST no solo em função do aumento dos níveis de concentração de ART na água de irrigação (Figura 5).

A salinização e sodificação do solo pode comprometer a absorção de água e nutrientes, a atividade fotossintética e o desenvolvimento do sistema radicular das plantas (ACOSTA-MOTOS *et al.*, 2017; DUBE *et al.*, 2018; GÓMEZ-BELLOT *et al.*, 2014). Neste último caso, as plantas de milho irrigadas com 100% de ART no solo argiloso apresentaram produção de massa seca de raízes 44% menor que as dos tratamentos irrigados com 75% de ART no solo argiloso (Figura 2), o que pode estar associado à concentração de Na e à CE no tratamento com 100% de ART, classificada com grau de restrição leve a moderado ao uso na irrigação (WHO, 2006) (Tabela 1). Portanto, novos estudos são importantes para avaliação dos efeitos do uso de ART a longo prazo na salinização e sodificação de solos.

A textura do solo influencia significativamente o rendimento de milho, de acordo com os resultados deste estudo (Figuras 2 e 6) e Ouedraogo *et al.* (2020) (estudo de meta análise). Os maiores valores de produção e nutrientes nas plantas de milho e de CTC, SB, MO e nutrientes no solo em cultivos no solo argiloso, quando comparado com o cultivo em solo franco arenoso pode ser atribuído aos menores teores iniciais de nutrientes, CTC e SB no solo franco arenoso (Tabela 2). De acordo com Ribeiro *et al.* (1999), os valores de CTC e SB são classificados como baixos no solo franco arenoso e bons no solo argiloso. Esses parâmetros (CTC e SB) são indicadores importantes de disponibilidade e solubilidade de nutrientes (JUHOS *et al.*, 2019), o que justifica os menores valores de nutrientes observados nas plantas de milho cultivadas no solo franco arenoso (Figura 3). Além disso, a ausência de K na ART

utilizada no experimento (Tabela 1 e 3) e o baixo teor desse elemento no solo franco arenoso (Tabela 2) também podem ter contribuído para esses resultados.

4.5. CONCLUSÃO

O aumento da concentração de água residuária tratada (ART) na água de irrigação resultou em aumento na absorção de macro e micronutrientes no solo argiloso (CS) e franco arenoso (SLS), sem exceder, com exceção do K, os níveis máximos toleráveis para bovinos. No entanto, no solo argiloso, a irrigação com ART não diluída resultou em redução significativa da massa seca de raízes, o que pode estar associado à salinização e sodificação do solo.

A capacidade de troca catiônica e saturação por base do solo aumentou com o incremento da porcentagem de ART na água de irrigação, o que favoreceu o cultivo de milho.

Recomenda-se o uso de concentrações de 75 e 100% das águas residuais tratadas na irrigação do solo argiloso e do solo franco arenoso, respectivamente, como alternativa para redução do uso de água doce e minimizar o uso de fertilizantes químicos.

5. IRRIGAÇÃO COM ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA E A CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SOLOS TROPICAIS

RESUMO:

As águas residuárias são fontes hídricas e de nutrientes importantes, principalmente, em regiões com recursos hídricos limitados. Porém, as águas residuárias podem conter concentrações de metais que representam risco ao meio ambiente. Neste ensaio, avaliou-se o uso de água residuária tratada (ART) para irrigação e os efeitos causados pelos metais As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn sobre solos argiloso (CS) e franco arenoso (SLS). O estudo foi conduzido em esquema fatorial 5 x 2, consistindo de cinco concentrações de ART (0, 25, 50, 75 e 100%), combinado com dois tipos de solo (CS e SLS). O nível de contaminação dos solos foi avaliado por seis abordagens: fator de contaminação (CF), índice de carga de poluição (PLI), índice de geoacumulação (Igeo), coeficiente de risco ecológico (Er), índice de risco ecológico potencial (RI) e análise de correspondência canônica (CCA). Os valores de CF, Igeo e Er indicaram baixo risco de contaminação, poluição e risco ecológico potencial para os dois tipos de solos utilizados, devido às concentrações de Cr, Cu, Ni e Pb. Além disso, os teores de metais no solo, com exceção do Ni, não excederam os limites estabelecidos pelas diretrizes internacionais e brasileira. O aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu aumento no teor de Zn apenas em SLS e de As em CS e SLS. No caso do Zn, os tratamentos irrigados com 100% de ART apresentaram valores de CF, Igeo e Er classificados como contaminação muito alta, extremamente poluído e risco ecológico potencial muito alto, respectivamente. As análises univariada e multivariada (CCA) e os índices CF, PLI, Igeo, Er e RI indicam que o uso de ART contribui para o acúmulo de As e Zn no solo independentemente da classe textural.

Palavras-chave: índice de geoacumulação, risco ecológico, efluente, fator de contaminação, índice de carga de poluição, análise multivariada.

5.1. INTRODUÇÃO

A escassez de água doce é um sério problema mundial e pode ser agravada em diversos países, devido a fatores como aumento global do desenvolvimento humano, mudanças climáticas e poluição (MKHININI *et al.*, 2020). Sendo assim, alternativas para diminuir a demanda por água doce são necessárias, incluindo o uso de água residuária na agricultura.

De acordo com as Nações Unidas (UN, 2003; UN-WATER, 2018), mais de 50 países usam águas residuárias tratadas (ART) ou não tratadas para irrigação, o que representa mais de 20 milhões de hectares e a produção alimentos para cerca de 10% da população mundial. As águas residuárias apresentam benefícios como abundância, disponibilidade e concentração de nutrientes que favorecem o seu uso na irrigação agrícola, peri-urbana e urbana (JAHANY e REZAPOUR, 2020). Além disso, a irrigação pode ser considerada uma alternativa para a destinação final da água residuária, sendo que, cerca de 80% desse resíduo é liberado no meio ambiente sem tratamento prévio em todo o mundo, e, em alguns países em desenvolvimento, esse número pode chegar a mais de 95% (UN-WATER, 2018).

Embora o uso de água residuária na agricultura promova aumento de produção e disponibilidade de nutrientes no solo (BEN HASSENA *et al.*, 2018; DUBE *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2019), o acúmulo de metais em solos irrigados com água residuárias é uma preocupação por representar riscos ao crescimento e desenvolvimento de plantas e pela possibilidade de bioacumulação nas cadeias tróficas (CHOPRA e PATHAK, 2015). Os metais são poluentes ambientais não biodegradáveis que podem prejudicar a disponibilidade de nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, além de ter natureza tóxica, neurotóxica, cancerígena, mutagênica ou teratogênica no organismo de animais e seres humanos (EU, 2002; JAHANY e REZAPOUR, 2020).

Uma alternativa para mitigação dos impactos negativos dos metais presentes nas águas residuárias é a utilização dos efluentes em conjunto com a água doce, quando disponível, o que permite reduzir a concentração de metais na água aplicada nas lavouras irrigadas (AYERS e WESTCOT, 1999; MALASH *et al.*, 2005; YU *et al.*, 2012). Além disso, a textura do solo tem grande influência sobre o efeito da água residuária na modificação das propriedades físicas, químicas e hidráulicas do solo e, consequentemente, na disponibilidade e mobilidade de metais no solo (DUBE *et al.*, 2018; PANTA *et al.*, 2016; PAUDEL *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). Sendo assim, compreender as respostas do uso da água residuária no acúmulo de metais em solos com diferenças texturais e estruturais poderia contribuir para o uso sustentável da água residuária na irrigação agrícola.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do uso de ART via irrigação sobre o teor dos metais As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solo argiloso e franco arenoso e o nível de contaminação desses solos.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Localização e condições experimentais

O ensaio foi desenvolvido em casa de vegetação (16°40'57,50" S; 43°50'26,07" O; 650 m) localizada no município de Montes Claros-MG, Brasil. O clima da região é classificado, segundo Köppen, como Aw.

O delineamento estatístico do ensaio foi em blocos casualizados, com quatro repetições e disposto em esquema fatorial 5 x 2, sendo os níveis de concentração da água residuária tratada (ART) 0, 25, 50, 75 e 100% aplicada via irrigação, combinados com os dois tipos solo (argiloso (CS) e franco arenoso (SLS)). Os níveis de concentração da ART, 0, 25, 50, 75 e 100%, correspondem, respectivamente, a: (i) água destilada (controle); (ii) 25% de ART + 75% de água destilada; (iii) 50% de ART + 50% de água destilada; (iv) 75% de ART + 25% de água destilada; e (v) 100% de ART.

5.2.2. Caracterização da água residuária tratada e dos solos

A ART utilizada na irrigação foi obtida da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de Montes Claros, MG, onde o esgoto captado passa por filtragem preliminar sendo posteriormente submetido a tratamento biológico, por meio de reatores anaeróbios. Em seguida, o efluente é direcionado para filtros biológicos aeróbios e posterior decantação. Após a coleta, a ART foi armazenada em reservatório de 1000 L, sendo retiradas amostras para determinação do teor de metais (Tabela 1), segundo APHA (2012).

Tabela 1. Concentração de metais presentes na água residuária tratada (ART) usada neste experimento e concentração máxima permitida em água.

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	µg L ⁻¹					
ART	2,98	21,32	97,83	46,08	10,43	321,44
(USEPA, 2012) ^a	100	100	200	200	5000	2000
(CONAMA, 2005) ^b	33	50	13	25	33	5000

a – valores máximos estabelecidos por diretrizes internacionais; b – valores máximos estabelecidos pela legislação brasileira.

Foram utilizados dois solos tropicais, sendo um de textura argilosa e outro franco arenoso classificado como Cambissolo Háplico (CH) e Latossolo Vermelho (LV), respectivamente conforme EMBRAPA (2013). Os solos utilizados nos ensaios foram coletados na camada de 0 a 0,30 m de profundidade, destorroados, secos ao ar e passados em peneira de 2 mm, e caracterizados quanto as características físico-químicas e o teor de metais presente (Tabela 2 e 3).

Tabela 2. Características físicas e químicas dos solos usados no experimento

	pH	MO	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC	SB	Areia	Silte	Argila
	em H ₂ O	g kg ⁻¹	mg dm ⁻³				cmol _c dm ⁻³					%	
CS	5,7	60,1	6,42	106	5,20	1,15	0	3,17	9,79	68	20	40	40
SLS	5,3	38,8	1,99	10	0,47	0,25	0,3	2,45	3,20	23	78	10	12

CS – Solo Argiloso; SLS – Solo Franco Arenoso; P e K, extrator Mehlich-1; MO – Matéria Orgânica; SB – Saturação por Base; CTC – Capacidade de Troca Catiônica.

Tabela 3. Teor de metais presentes nos solos usados neste experimento e teor máximo permitido

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹					
CS	2,8	49,8	8,5	88,7	13,3	10,3
SLS	0,7	10,3	0,5	20,8	1,7	0,2
(EWERS, 1991) ^a	20	100	100	50	100	300
(CONAMA, 2009) ^b	35	150	200	70	180	450

CS – Solo Argiloso; SLS – Solo Franco Arenoso; a – valores máximos estabelecidos pela por diretrizes internacionais; b – valores máximos estabelecidos pela legislação brasileira.

5.2.3. Instalação e manejo do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação protegido de chuva e temperatura variando de 13 a 34 °C. Vasos de 14 L, com vedação no fundo para evitar a drenagem de água, foram preenchidos com 11 kg de solo. Ureia, superfosfato simples e cloreto de potássio foram aplicados para fornecer 250 mg de nitrogênio (N), 350 mg de fósforo (P) e 300 mg de potássio (K) por vaso, o que equivale a 50 kg ha⁻¹ de N, 70 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 60 kg ha⁻¹ de K₂O (RIBEIRO *et al.*, 1999). Esses fertilizantes foram incorporados previamente nos solos utilizados no ensaio.

Em seguida, semeou-se o milheto (*Pennisetum glaucum*) e aos dez dias após a emergência (DAE) foi realizado um desbaste, mantendo duas plantas por vasos. Ao longo do

período experimental outras plantas que emergiam do solo dos vasos foram removidas manualmente ainda jovens.

Os níveis de diluição da ART correspondentes a 0, 25, 50, 75 e 100% começaram a serem aplicados via irrigação aos 10 DAE, antes disso, os vasos foram irrigados apenas com água destilada. Para obter a lâmina adequada de irrigação, foram implantados na mesma condição de forma paralela, 10 vasos idênticos aos usados no experimento, porém com um sistema de drenagem no fundo, de forma que, cada vaso recebeu um dos dez tratamentos. Isto constituiu um sistema de lisímetros de drenagem. A lâmina de irrigação aplicada nas parcelas experimentais (vasos com vedação no fundo) foi determinada pelo volume de água aplicada nos lisímetros subtraído pelo volume médio de água drenado.

5.2.4. Determinação de metais nos solos após aplicação da ART

A coleta das amostras de solo foi realizada na camada de 0 a 20 cm aos 66 DAE. No laboratório, as amostras foram secas ao ar livre, homogeneizadas em almofariz de ágata com pistilo e peneiradas em peneira de náilon de 0,3 mm. Os materiais utilizados em laboratório foram imersos em solução de HNO₃ a 10% e lavados três vezes em água ultrapura (Milli-Q, Millipore, EUA).

Para análise de metais, 0,50 g de cada amostra de solo foi misturada a 10 mL de HNO₃ puro a 65% (Sigma Aldrich, EUA) e digeridas em forno de micro-ondas (Mars 6, CEM, EUA) (APHA, 2012). As amostras digeridas foram então filtradas por meio de papel de filtro quantitativo (C42, faixa azul, Unifil, Brasil) e transferidas para tubos tipo Falcon. Para se obter um volume de 25 mL em cada amostra, foi adicionada água ultrapura (Milli-Q, Millipore, EUA). As concentrações de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram analisadas em espectrômetro de massa com triplo quadrupolo e plasma acoplado indutivamente (ICP-MS / MS) modelo 8800 (Agilent Technologies, Japão).

5.2.5. Indicadores de poluição, análises de dados e procedimentos estatísticos

Para compreensão do impacto de metais presentes no solo, os seguintes indicadores foram calculados: fator de contaminação (CF) (Equação 1); índice de carga de poluição (PLI) (Equação 2); índice de geoacumulação (Igeo) (Equação 3); e índice de risco ecológico potencial (RI) (Equação 4).

$$CF = \frac{C_{\text{metal}}}{C_{\text{referência}}} \quad (1)$$

O CF é a razão entre o teor de cada metal nas amostras de solo e o valor de referência. Os valores de referência adotados foram determinados por meio de amostras dos tratamentos controle (0% de ART) (Tabela 3).

A interpretação dos valores de CF foi sugerida por Hakanson (1980), onde $CF < 1$ indica baixa contaminação; $1 < CF < 3$ indica contaminação moderada; $3 < CF < 6$ indica contaminação considerável; $CF > 6$ indica contaminação muito alta.

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (2)$$

em que, CF é o fator de contaminação e n é o número de espécies de metais. O PLI apresenta uma visão geral da poluição em cada ponto amostral e também indica a contribuição de cada metal para a poluição. $PLI < 1$ indica que não há poluição por metais pesados no local, porém, $PLI > 1$ indica que existe poluição (VAROL, 2011).

O Igeo determina a contaminação do metal nos sedimentos, comparando os teores atuais com os valores de referência (Equação 3).

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1,5B_n} \right] \quad (3)$$

em que, C_n é a concentração do metal n nas amostras de sedimento e B_n é o valor de referência (Tabela 3) do elemento n. O fator 1,5 é introduzido na equação para minimizar as possíveis variações nos valores de referência, que podem ser atribuídos a efeitos litogênicos. O Igeo é classificado em sete grupos: $I_{geo} < 0$, praticamente não poluído; $0 \leq I_{geo} < 1$, não poluído para moderadamente poluído; $1 \leq I_{geo} < 2$, moderadamente poluído; $2 \leq I_{geo} < 3$, moderadamente para altamente poluído; $3 \leq I_{geo} < 4$, altamente poluído; $4 \leq I_{geo} < 5$, altamente para extremamente poluído; e $I_{geo} > 5$, extremamente poluído.

O RI é um coeficiente utilizado para avaliar o potencial risco ecológico de metais pesados em solos e foi proposto inicialmente por Hakanson (1980) (Equação 4).

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r = \sum_{i=1}^n T_r \times CF \quad (4)$$

em que, E_r é o coeficiente de risco ecológico de um determinado metal pesado e T_r o coeficiente de toxicidade de um único metal. Os coeficientes de toxicidade para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram 10, 2, 5, 5, 5 e 1, respectivamente (HAKANSON, 1980). Os critérios de classificação de E_r são: $E_r < 40$, risco ecológico potencial baixo; $40 \leq E_r < 80$, risco ecológico potencial moderado; $80 \leq E_r < 160$, risco ecológico potencial considerável; $160 \leq E_r < 320$, risco ecológico potencial alto; e $E_r \geq 320$, risco ecológico potencial muito alto (HAKANSON, 1980). A classificação de RI introduzida por HAKANSON (1980) foi baseada em oito parâmetros (As,

Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn e PCBs), e como, nesse estudo, não foram avaliados todos esses parâmetros é recomendado que a classificação de RI seja ajustada de acordo com o número de elementos avaliados e a razão do coeficiente de toxicidade de cada parâmetro (WANG *et al.*, 2018). A classificação do RI ajustado é: $RI < 110$, risco ecológico baixo; $110 \leq RI < 220$, risco ecológico moderado; $220 \leq RI < 440$, risco ecológico considerável; e $RI \geq 440$, risco ecológico muito alto.

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, e em casos de significância entre os níveis de concentração de ART, foi realizado o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro. Além disso, análise multivariada do conjunto de dados foi realizada por meio da análise de correspondência canônica (CCA).

Todas as análises estatísticas foram realizadas usando o software R, versão 3.4.2 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2017).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Teor de metais no solo

A interação entre os fatores tipo de solo e concentração de ART na água de irrigação foi significativa ($p \leq 0,05$) para o teor de Zn no solo. O aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu aumento no teor de Zn apenas no solo franco arenoso (Figuras 1a). Em relação ao teor de As no solo, não foi observada interação significativa ($p > 0,05$) entre os fatores tipo de solo e concentração de ART na água de irrigação. No entanto, a aplicação de níveis crescentes de ART na água de irrigação aumentou o teor de As no solo (Figura 1b). Os tratamentos irrigados com 100% de ART apresentaram maior teor médio de Zn no solo franco arenoso e de As no solo (11,95 e 2,12 mg kg⁻¹, respectivamente) que àqueles irrigados somente com água destilada (0,23 e 1,73 mg kg⁻¹, respectivamente), resultando no incremento de 5100% de Zn e 23% de As (Figura 1a e 1b). No solo argiloso, o aumento da concentração de ART na água de irrigação não alterou o teor de Zn no solo (8,12 mg kg⁻¹) (Figura 1a).

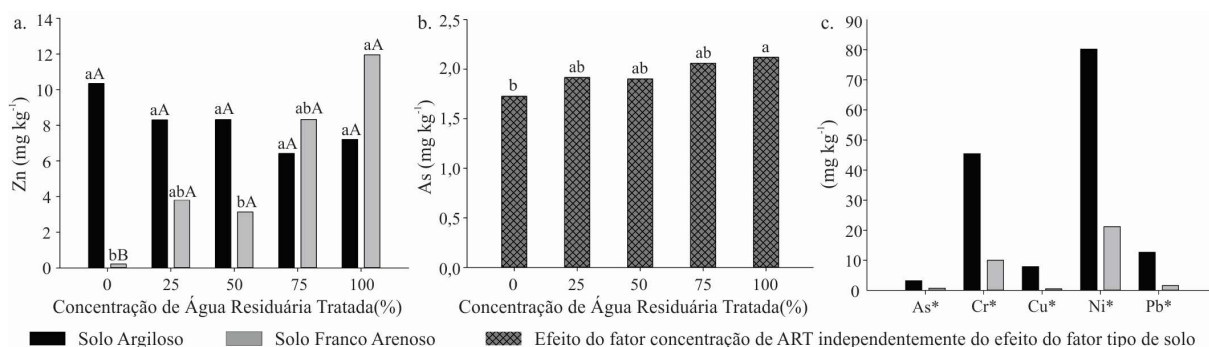


Figura 1. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e de dois solos no teor de Zn (a); As (b); e As, Cr, Cu, Ni e Pb (c) no solo. As letras minúsculas diferentes acima das colunas indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as concentrações de ART; e as letras maiúsculas diferentes acima das colunas e o * ao lado do símbolo do metal indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre os tipos de solo.

O solo argiloso apresentou maior teor de As, Cr, Cu, Ni, e Pb quando comparado com o solo franco arenoso, com taxas de variação de 346, 353, 1462, 278 e 679%, respectivamente (Figura 1c), o que pode ser associado ao maior teor natural desses metais no solo argiloso, quando comparado com o solo franco arenoso (Tabela 3). Os valores de Ni no solo argiloso (Figura 1c) acima do limite internacional (EWERS, 1991) e brasileiro (CONAMA, 2009) recomendáveis para solos, também é atribuído ao fato do solo argiloso usado no ensaio possuir teor de Ni naturalmente acima desses limites (Tabela 3).

Todos os metais analisados, com exceção do Ni no solo argiloso, apresentaram valores menores que o limite internacional (EWERS, 1991) e brasileiro (CONAMA, 2009) recomendáveis para solos (Figura 1 e Tabela 3). Porém, os teores de As e Zn nos solos irrigados com 75 e 100% de ART foram superiores aos relatados por Rezapour *et al.* (2019) e Tran *et al.* (2019), que também avaliaram o efeito de efluentes na irrigação agrícola.

5.3.2. Indicadores de contaminação do solo

No solo argiloso, os valores médios dos fatores de contaminação (CF) apresentaram a seguinte ordem decrescente: As > Pb > Cu > Cr > Ni > Zn. O As foi o único metal que apresentou valor médio de CF que caracteriza contaminação moderada. Os outros metais apresentaram valores médios de CF menores que 1, o que caracteriza baixa contaminação (HAKANSON, 1980). Em relação ao teor de As no solo argiloso, o aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu aumento nos valores de CF, sendo que, os tratamentos irrigados com 100% de ART apresentaram valores de CF 14% maiores que os tratamentos irrigados com 25% de ART (Tabela 4).

Tabela 4. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no fator de contaminação (CF) de metais em solo argiloso e solo franco arenoso.

ART	Fator de Contaminação (CF)						Média
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Solo Argiloso							
25	1,11	0,81	0,97	0,88	0,92	0,80	0,92
50	1,12	0,99	0,89	0,88	0,97	0,80	0,94
75	1,19	0,88	0,85	0,84	0,93	0,62	0,89
100	1,26	0,87	0,94	0,91	0,94	0,70	0,94
Média	1,17	0,89	0,91	0,88	0,94	0,73	
Solo Franco Arenoso							
25	1,12	0,96	1,20	1,05	0,96	16,49	3,63
50	1,01	0,93	0,85	0,97	0,90	13,57	3,04
75	1,21	0,99	1,07	1,06	0,99	36,03	6,89
100	1,08	0,96	1,12	1,01	0,97	51,71	9,48
Média	1,11	0,96	1,06	1,02	0,96	29,45	
Níveis de Contaminação*:							
	Baixa		Moderada		Considerável		Muito Alta

*Classificação segundo Hakanson (1980).

No solo franco arenoso, os valores médios de CF apresentaram a seguinte ordem decrescente: $Zn > As > Cu > Ni > Cr = Pb$. O Cr e o Pb foram os únicos metais que apresentaram baixa contaminação (HAKANSON, 1980). O Zn apresentou CF muito acima de 6 em todos os tratamentos que foram irrigados com ART, o que caracteriza contaminação muito alta (HAKANSON, 1980). Em relação ao As, Cu e Ni, esses metais apresentaram valores de CF que indicam um nível de contaminação moderado (HAKANSON, 1980). O aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu aumento nos valores médios de CF, sendo que, os tratamentos irrigados com 100% de ART apresentaram valores de CF 161% maiores que os tratamentos irrigados com 25% de ART (Tabela 4).

Os tratamentos em solo franco arenoso apresentam valores de índice de carga de poluição (PLI) acima de 1, indicando existência de poluição por metais (VAROL, 2011), ao contrário do que foi observado no solo argiloso (Figura 2). O aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu aumento nos valores de PLI, o que está associado à presença desses metais na ART (Tabela 1).

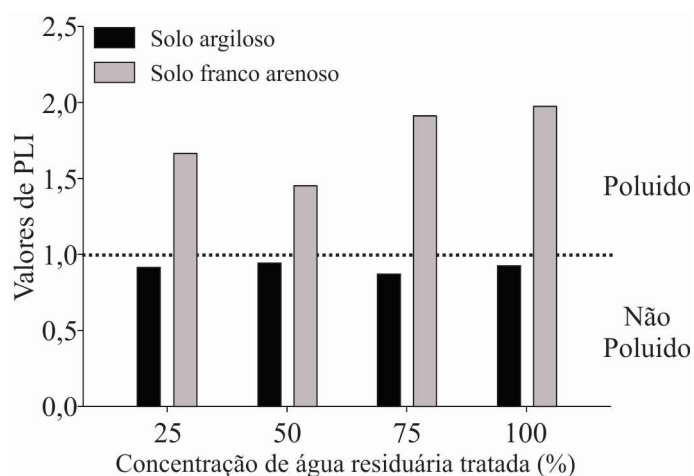


Figura 2. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no índice de carga de poluição (PLI) de metais em solo argiloso e solo franco arenoso.

O Zn no solo franco arenoso foi o único metal que apresentou valores de índice de geoacumulação (Igeo) positivos, indicando presença de poluição. Nos tratamentos irrigados com 25 e 50% de ART, os valores de Igeo do Zn no solo franco arenoso foram de 3,46 e 3,18, respectivamente, o que caracteriza o solo como altamente poluído. Porém, a elevação da concentração de ART na água de irrigação ocasionou um aumento no nível de poluição em função de Igeo. Os valores de Igeo do Zn caracterizaram o solo franco arenoso como altamente poluído para extremamente poluído, quando irrigado com 75% de ART, e extremamente poluído, quando irrigado com 100% de ART. Os valores de Igeo de As, Cr, Cu, Ni, Pb nos dois solos e de Zn no solo argiloso foram negativos indicando ausência de poluição (Tabela 5).

Tabela 5. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no índice de geoacumulação (Igeo) de metais em solo argiloso e solo franco arenoso.

ART	Índice de geoacumulação (Igeo)						Média
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Solo Argiloso							
25	-0,44	-0,88	-0,63	-0,77	-0,71	-0,90	-0,72
50	-0,42	-0,59	-0,75	-0,77	-0,63	-0,90	-0,68
75	-0,34	-0,78	-0,82	-0,83	-0,69	-1,27	-0,79
100	-0,25	-0,78	-0,68	-0,72	-0,67	-1,11	-0,70
Média	-0,36	-0,76	-0,72	-0,77	-0,67	-1,04	
Solo Franco Arenoso							
25	-0,42	-0,64	-0,33	-0,51	-0,65	3,46	0,15
50	-0,57	-0,69	-0,83	-0,63	-0,74	3,18	-0,05
75	-0,31	-0,60	-0,49	-0,50	-0,58	4,59	0,35
100	-0,47	-0,64	-0,42	-0,57	-0,63	5,11	0,40
Média	-0,44	-0,64	-0,51	-0,55	-0,65	4,08	

Níveis de classificação do Igeo:

	Praticamente não poluído		Não poluído para moderadamente poluído		Moderadamente poluído		Moderadamente poluído para altamente poluído
	Altamente poluído		Altamente para extremamente poluído		Extremamente poluído		

O Er médio de cada metal pesado analisado apresentou a seguinte ordem decrescente: As > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr no solo argiloso e Zn > As > Cu > Ni > Pb > Cr no solo franco arenoso. No solo argiloso, todas as concentrações de ART analisadas (25, 50, 75 e 100% de ART) apresentaram baixo risco ecológico, segundo classificação de RI proposta por Hakanson (1980). Porém, no solo franco arenoso, o aumento da concentração de ART na água de irrigação elevou o nível de classificação de risco ecológico, sendo que, os tratamentos irrigados com 25, 50, 75 e 100% de ART apresentaram valores de RI classificados com risco ecológico moderado, moderado, considerável e muito alto, respectivamente (HAKANSON, 1980) (Tabela 6).

Tabela 6. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) no potencial risco ecológico de poluição por metais em solo argiloso e solo franco arenoso.

ART	Coeficiente de risco ecológico (Er)						RI
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Solo Argiloso							
25	11,08	1,63	4,85	4,40	4,59	8,03	34,58
50	11,22	2,00	4,45	4,41	4,85	8,05	34,97
75	11,88	1,75	4,25	4,22	4,66	6,21	32,98
100	12,62	1,75	4,69	4,57	4,70	6,97	35,30
Média	11,70	1,78	4,56	4,40	4,70	7,31	34,46
Solo Franco Arenoso							
25	11,20	1,92	5,98	5,26	4,78	164,89	194,03
50	10,12	1,86	4,23	4,85	4,50	135,66	161,22
75	12,10	1,98	5,34	5,32	5,01	360,29	390,03
100	10,82	1,92	5,62	5,04	4,85	517,12	545,38
Média	11,06	1,92	5,30	5,12	4,78	294,49	322,67

Níveis de classificação do Er*:

Baixo
 Moderado
 Considerável
 Alto
 Muito alto

Níveis de classificação do índice de risco ecológico potencial (RI)**:

Baixo
 Moderado
 Considerável
 Muito alto

* Classificação segundo Hakanson (1980); e ** Classificação segundo Hakanson (1980) e Wang *et al.* (2018).

5.3.3. Análise multivariada

Os resultados relatados acima mostram os efeitos de fatores experimentais em cada metal separadamente. A análise multivariada (análise de correspondência canônica (CCA)) apresentada na Tabela 7 e Figura 3 permite integrar esses dados e avaliar qual dos metais (consideradas simultaneamente) mais contribui para as diferenças entre os fatores experimentais. A CCA indicou que as concentrações dos seis metais (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foram reduzidas a duas variáveis canônicas (CV 1 e CV 2) que representam 97,83% da variabilidade total dos dados: 91,11% para o primeiro (CV 1) e 6,72% para o segundo (CV 2) (Tabela 7 e Figura 3).

Tabela 7. Correlação de Pearson entre variáveis canônicas (CV 1 e CV 2) e todos os metais analisados neste experimento.

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
CV 1	-0,424	-0,453	-0,466	-0,473	-0,461	-0,989
CV 2	-0,843	-0,844	-0,906	-0,920	-0,885	-0,306

Valores em negrito representam correlação significativa ($r \geq 0,70$ ou $r \leq -0,70$)

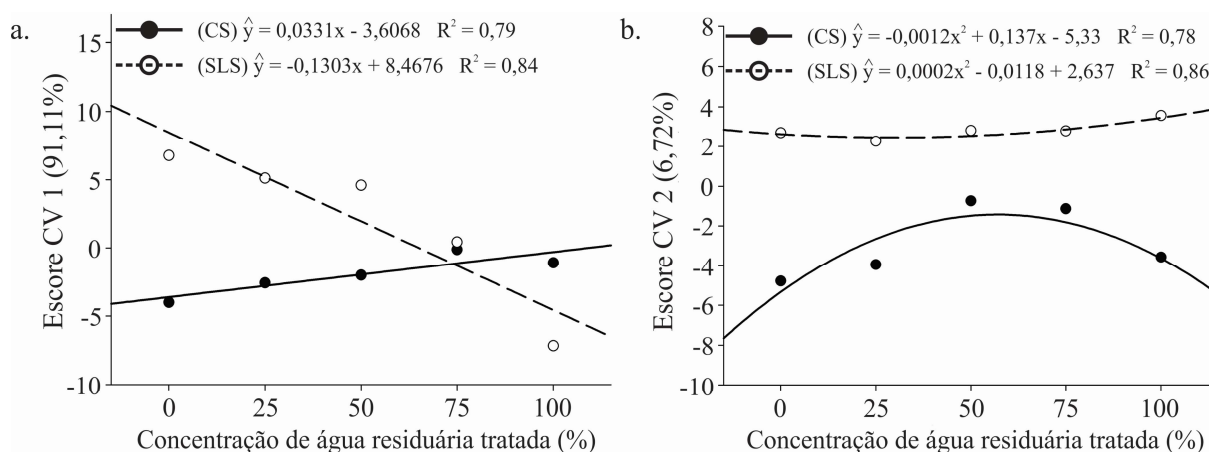


Figura 3. Efeito da concentração de água residuária tratada (ART) e dos solos argiloso (CS) e franco arenoso (SLS) nos escores das variáveis canônicas CV 1 (a) e CV 2 (b).

O teor de Zn no solo foi o único metal que apresentou correlação significativa negativa ($r \leq -0,70$) com CV 1 (Tabela 7), o que demonstra maior nível de influência do aumento da concentração de ART na água de irrigação para esse elemento (Figura 3a). No solo franco arenoso, o aumento da concentração de ART na água de irrigação favoreceu significativamente o aumento de teor de Zn no solo (Figura 3a), o que também foi observado na análise univariada (Figura 1a) e nos indicadores CF (Tabela 1), PLI (Figura 2), Igeo (Tabela 2), Er e RI (Tabela 3).

Em relação a CV 2, os teores de As, Cr, Cu, Ni e Pb no solo apresentaram correlação significativa negativa ($r \leq -0,70$) (Tabela 4), o que indica maior nível de influência do aumento da concentração de ART nessas variáveis (Figura 3b). Porém, na análise univariada, a aplicação de níveis crescentes de ART na água de irrigação promoveu o aumento significativo ($p \geq 0,05$) apenas o teor de As no solo.

A ocorrência de Cr, Cu, Ni e Pb no solo argiloso e franco arenoso pode ser atribuída a presença desses metais nas rochas de origem, uma vez que o teor desses elementos nos solos foi inferior aos valores de referência (CF < 1; Tabela 1; Igeo < 0; Tabela 2). Além disso, esses metais apresentam valores de Er classificados com risco ecológico potencial baixo

(HAKANSON, 1980) (Tabela 3), reforçando a hipótese de que o uso de ART não contribuiu para o acúmulo de Cr, Cu, Ni e Pb nos solos independentemente da sua classificação textural (CS e SLS). O aumento da concentração de ART na água de irrigação não promoveu alterações significativas nos teores desses metais no solo (Figura 1).

Em relação ao As, apesar dos valores de $I_{geo} < 0$, o uso de ART na irrigação favoreceu o acúmulo desse metal no solo, pois todos os tratamentos que receberam ART, mesmo na concentração mais baixa (25% de ART), apresentaram teor de As superior aos valores de referência ($CF > 1$; Tabela 1) e o aumento da concentração de ART na água de irrigação contribuiu para o aumento do teor de As no solo (Figura 1).

Apesar deste estudo ter identificado teores de As no solo abaixo do limite internacional (EWERS, 1991) e brasileiro (CONAMA, 2009) e valores de Er classificados com risco ecológico potencial baixo (Tabela 3), se faz necessário analisar a absorção desses elementos pelas plantas para verificação dos níveis de biodisponibilidade e toxicidade. A absorção de As no solo depende do pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e matéria orgânica dos solos (BISSÉN e FRIMMEL, 2003; OSCARSON *et al.*, 1983) e diversos estudos demonstram a influência da ART nesses parâmetros (AMAN *et al.*, 2018; BEDBABIS *et al.*, 2015; JAHANY e REZAPOUR, 2020).

O aumento da concentração de ART na água de irrigação promoveu a elevação do teor de Zn no solo franco arenoso (Figura 1), de modo que os indicadores de contaminação foram alterados significativamente. Os tratamentos irrigados com a menor concentração de ART (25 %) apresentaram CF, I_{geo} e Er classificados como contaminação moderada, altamente poluído e risco ecológico potencial alto, respectivamente, enquanto os tratamentos irrigados com 100 % de ART apresentaram valores de CF, I_{geo} e Er classificados como contaminação muito alta, extremamente poluído e risco ecológico potencial muito alto, respectivamente (Tabelas 1, 2 e 3). Esses resultados corroboram com outros estudos (JAHANY e REZAPOUR, 2020; KUMAR *et al.*, 2017), que também observaram a influência da água residuária no acúmulo de Zn em solos agrícolas. Além disso, os resultados da análise de correspondência canônica (Tabela 4 e Figura 3) reforçam o que foi observado na análise univariada e nos indicadores de contaminação (CF, I_{geo} e Er) em relação ao efeito da ART sobre o teor de Zn no solo franco arenoso.

Apesar deste estudo ter identificado influência da concentração de ART no aumento do teor de Zn e As no solo, e índices de poluição elevados em relação ao teor de Zn em solo franco arenoso, é importante analisar a movimentação desses metais no solo e sua absorção pelas plantas. O Zn é um elemento químico essencial para o metabolismo de animais e seres

humanos (BARCELOUX e BARCELOUX, 1999; HU *et al.*, 2020), por outro lado, o As não é um elemento químico essencial e pode ser tóxico à animais e seres humanos mesmo quando ingerido em baixas concentrações (HU *et al.*, 2020). Além disso, a matéria orgânica é um parâmetro presente em águas residuária e que influenciam a mobilidade e disponibilidade de As e Zn no solo (BISSSEN e FRIMMEL, 2003; OSCARSON *et al.*, 1983; ZHOU e HAYNES, 2010).

5.4. CONCLUSÃO

O aumento da concentração de água residuária tratada (ART) na água de irrigação resultou em aumento do teor de Zn no solo franco arenoso. Esse aumento contribuiu com a elevação do risco ecológico e do nível de contaminação e poluição do solo franco arenoso, conforme indicado pelo fator de contaminação (CF), índice de geoacumulação (Igeo) e coeficiente de risco ecológico (Er).

O índice de carga de poluição (PLI) e o risco ecológico potencial (RI) indicaram existência de poluição e de risco ecológico associado ao uso de ART na irrigação, somente no solo franco arenoso.

Apesar do As não ter apresentado indicadores de contaminação, poluição e risco ecológico muito altos, é importante a atenção no acúmulo desse elemento no solo, pois o aumento da concentração de ART na água de irrigação resultou em aumento do seu teor no solo argiloso e no solo franco arenoso.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O descarte de água residuária no rio Vieira foi uma das principais causas para a identificação contaminação por metais na bacia, com destaque para o Cr e As nos sedimentos de fundo; de As e Ni na água captada para irrigação agrícola; de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no solo irrigado; e de As e Zn em plantas forrageiras irrigadas com água do rio Vieira.

O nível de contaminação da bacia do rio Vieira foi avaliado por meio de indicadores de poluição e contaminação ambiental: fator de contaminação (CF), índice de carga de poluição (PLI), índice de geoacumulação (Igeo), análise de Cluster (CA), índice de risco ecológico potencial (RI), coeficiente de risco ecológico (E_r), fator de transferência (TF) e análise de componentes principais / análise de fatores (PCA/FA). Esses parâmetros indicaram poluição antropogênica na bacia hidrográfica do rio Vieira, sendo o descarte de efluentes no corpo d'água a causa mais provável.

Uma alternativa avaliada neste trabalho para mitigar os impactos do descarte de água residuária no rio Vieira, foi a utilização de água residuária tratada (ART) na irrigação do milho, cultura destinada a alimentação de bovinos de leite e de corte, sendo a pecuária a principal atividade rural da região.

O uso da ART proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Montes Claros aumentou a produção de massa seca e a absorção de nutrientes nas plantas de milho, devido ao aumento da disponibilidade de nutrientes, capacidade de troca catiônica e saturação por base nos solos argiloso e franco arenoso. No entanto, no solo argiloso, a irrigação com ART não diluída resultou em uma redução significativa da massa seca de raízes, o que pode estar associada à salinização e sodificação do solo, detectada no presente estudo.

O aumento da concentração de ART na água de irrigação aumentou os teores de Na nas plantas de milho e no solo e da condutividade elétrica (CE), razão de adsorção de sódio (RAS) e porcentagem de sódio trocável (PST) nos solos, o que são indicativos de salinização e sodificação do solo devido ao uso de ART na irrigação. O uso de ART também contribuiu para o acúmulo de As e Zn no solo independentemente da classe textural.

Considerando que a ART contribuiu para o aumento da produção e absorção de nutrientes do milho, apesar de ter elevado também o teor de As e Zn e os indicadores de salinização e sodificação em ambos os solos (argiloso e franco arenoso); recomenda-se o uso de concentrações de 75 e 100% de ART na irrigação do solo argiloso e do solo franco arenoso, respectivamente. Essa é uma alternativa para redução da poluição antropogênica na bacia do rio Vieira e minimizar o uso de água doce e fertilizante químico na produção de milho e também de outras forrageiras de corte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA-MOTOS, J. R.; ORTUÑO, M. F.; BERNAL-VICENTE, A.; DIAZ-VIVANCOS, P.; SANCHEZ-BLANCO, M. J.; HERNANDEZ, J. A. Plant responses to salt stress: Adaptive mechanisms. **Agronomy**, v. 7, p. 18, 2017.
- AL-QODAH, Z.; AL-SHANNAG, M. Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 17, p. 2649–2676, 2017.
- ALVES, R. I. S.; SAMPAIO, C. F.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks. **Environmental Research**, v. 133, p. 149–155, 2014.
- AMAN, M. S.; JAFARI, M.; REIHAN, M. K.; MOTESHAREZADEH, B.; ZARE, S. Assessing the effect of industrial wastewater on soil properties and physiological and nutritional responses of *Robinia pseudoacacia*, *Cercis siliquastrum* and *Caesalpinia gilliesii* seedlings. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 718–726, 2018.
- ANA. **Brazilian water resources report**. Brasília (DF): ANA (Agência Nacional de Águas), 2017a.
- ANA. **Atlas irrigação: uso da água na agricultura irrigada**. Brasília (DF): ANA (Agência Nacional de Águas), 2017b.
- ANA. **Plano de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Verde Grande**. Brasília, (DF): ANA (Agência Nacional de Águas), 2013.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water**. 22. ed. Washington, D.C.: APHA (American Public Health Association), 2012.
- ASANO, T. **Wastewater Reclamation and Reuse. Water Quality Management Library**. Lancaster, EUA: CRC Press, 1998.
- ASLI, S.; NEUMANN, P. M. Rhizosphere humic acid interacts with root cell walls to reduce hydraulic conductivity and plant development. **Plant and Soil**, v. 336, p. 313–322, 2010.
- AYANGBENRO, A. S.; BABALOLA, O. O. A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 94, p. 1–16, 2017.

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **Water quality for agriculture**. 2. ed. Rome: FAO 29, 1999.

BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Zinc. **Journal of Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 145–172, 1999.

BEDBABIS, S.; TRIGUI, D.; AHMED, C. B.; CLODOVEO, M. L.; CAMPOSEO, S.; VIVALDI, G. A.; ROUINA, B. B. Long-terms effects of irrigation with treated municipal wastewater on soil, yield and olive oil quality. **Agricultural Water Management**, v. 160, p. 14–21, 2015.

BEN HASSENA, A.; ZOUARI, M.; TRABELSI, L.; KHABOU, W.; ZOUARI, N. Physiological improvements of young olive tree (*Olea europaea* L. cv. Chetoui) under short term irrigation with treated wastewater. **Agricultural Water Management**, v. 207, p. 53–58, 2018.

BHUYAN, M. S.; BAKAR, M. A. Seasonal variation of heavy metals in water and sediments in the Halda River, Chittagong, Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–14, 2017.

BISEN, M.; FRIMMEL, F. H. Arsenic – a Review . Part I : Occurrence , Toxicity , Speciation , Mobility. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 31, n. 1, p. 9–18, 2003.

BOUGNOM, B. P.; THIELE-BRUHN, S.; RICCI, V.; ZONGO, C.; PIDDOCK, L. J. V. Raw wastewater irrigation for urban agriculture in three African cities increases the abundance of transferable antibiotic resistance genes in soil, including those encoding extended spectrum β -lactamases (ESBLs). **Science of The Total Environment**, v. 698, p. 134201, 2020.

CAO, S.; DUAN, X.; ZHAO, X.; MA, J.; DONG, T.; HUANG, N.; SUN, C.; HE, B.; WEI, F. Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 1001–1009, 2014.

CBHSF. **Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco 2016-2025**. Salvador, Brasil: Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, 2015.

CCME. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables**. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001.

CHARY, N. S.; KAMALA, C. T.; RAJ, D. S. S. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. **Ecotoxicology and**

Environmental Safety, v. 69, n. 3, p. 513–524, 2008.

CHENG, Z.; MAN, Y. B.; NIE, X. P.; WONG, M. H. Trophic relationships and health risk assessments of trace metals in the aquaculture pond ecosystem of Pearl River Delta, China. **Chemosphere**, v. 90, n. 7, p. 2142–2148, 2013.

CHOPRA, A. K.; PATHAK, C. Accumulation of heavy metals in the vegetables grown in wastewater irrigated areas of Dehradun, India with reference to human health risk. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 7, p. 445, 2015.

CHRISTOPHORIDIS, C.; KOSMA, A.; EVGENAKIS, E.; BOURLIVA, A.; FYTIANOS, K. Determination of heavy metals and health risk assessment of cheese products consumed in Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 82, n. December 2018, p. 103238, 2019.

CIRELLI, G. L.; CONSOLI, S.; LICCIARDELLO, F.; AIELLO, R.; GIUFFRIDA, F.; LEONARDI, C. Treated municipal wastewater reuse in vegetable production. **Agricultural Water Management**, v. 104, p. 163–170, 2012.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 344 de 7 de maio de 2004**. Brasil: Diário Oficial da União, p. 56-57, 2004.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005**. Brasil: Diário Oficial da União, p. 58-63, 2005.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. Brasil: Diário Oficial da União, p. 81-84, 2009.

CORBEL, S.; BOURIOUG, M.; ALAOUI-SOSSÉ, L.; BOURGEADE, P.; ALAOUI-SOSSÉ, B.; ALEYA, L. Effects of repeated soil irrigation with liquid biological paper sludge on poplar *Populus alba* saplings: potential risks and benefits. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 21584–21593, 2016.

DE ASSIS, R.; DE FREITAS, R.; MASON, S. Pearl millet production practices in Brazil: a review. **Experimental Agriculture**, v. 54, p. 699-718, 2018.

DEMIR, A. D.; SAHIN, U. Effects of different irrigation practices using treated wastewater on tomato yields, quality, water productivity, and soil and fruit mineral contents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 24856–24879, 2017.

DUBE, S.; MUCHAONYERWA, P.; MAPANDA, F.; HUGHES, J. Effects of sludge water from a water treatment works on soil properties and the yield and elemental uptake of *Brachiaria decumbens* and lucerne (*Medicago sativa*). **Agricultural Water Management**, v. 208, p. 335–343, 2018.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solos**. 2nd ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2013.

EREL, R.; Eppel, A.; Yermiyahu, U.; Ben-Gal, A.; Levy, G.; Zipori, I.; Schaumann, G. E.; Mayer, O.; Dag, A. Long-term irrigation with reclaimed wastewater: Implications on nutrient management, soil chemistry and olive (*Olea europaea* L.) performance. **Agricultural Water Management**, v. 213, p. 324–335, 2019.

EU. **Heavy Metals in Wastes, European Commission on Environment**. Dinamarca: European Union, 2002.

EWERS, U. Standards, guidelines and legislative regulations concerning metals and their compounds. In: MERIAN, E. (Ed.). **Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance**. Weinheim: VCH, 1991. p. 458–468.

GANJEGUNTE, G.; ULERY, A.; NIU, G.; WU, Y. Treated urban wastewater irrigation effects on bioenergy sorghum biomass, quality, and soil salinity in an arid environment. **Land Degradation and Development**, v. 29, p. 534–542, 2018.

GAUR, V. K.; GUPTA, S. K.; PANDEY, S. D.; GOPAL, K.; MISRA, V. Distribution of heavy metals in sediment and water of river Gomti. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 102, n. 1–3, p. 419–433, 2005.

GEBREKIDAN, A.; WELDEGEBRIEL, Y.; HADERA, A.; VAN DER BRUGGEN, B. Toxicological assessment of heavy metals accumulated in vegetables and fruits grown in Ginfel river near Sheba Tannery, Tigray, Northern Ethiopia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 95, p. 171–178, 2013.

GÓMEZ-BELLOT, M. J.; NORTES, P. A.; ORTUÑO, K. F.; SÁNCHEZ-BLANCO, M. J.; GONÇALVES, K. S.; BAÑÓN, S. Daily photosynthesis, water relations, and ion

concentrations of euonymus irrigated with treated wastewater. **HortScience**, v. 49, n. 10, p. 1292–1297, 2014.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

HALLI, M.; SARI, E.; KURT, M. A. Assessment of Arsenic and Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of the Ergene River , Turkey. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 23, n. 5, p. 1581–1590, 2014.

HARTLEY, K.; TORTAJADA, C.; BISWAS, A. K. A formal model concerning policy strategies to build public acceptance of potable water reuse. **Journal of Environmental Management**, v. 250, p. 109505, 2019.

HELMECKE, M.; FRIES, E.; SCHULTE, C. Regulating water reuse for agricultural irrigation: risks related to organic micro-contaminants. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 4, p. 1–10, 2020.

HORN, A.; LEPSCH, I. F.; SAMPAIO, R. A.; RODRIGUES, M. N.; ALVARENGA, A. C.; OLIVEIRA, E. S. A. Heavy metals and aluminum content inside silicophytoliths from *Ricinus communis*, *Andropogon arundinaceus* and *Brachiaria decumbens* grown on soils added with sewage sludge and heavy metal salts (Brazil). **Romanian Journal of Mineral Deposits**, v. 87, n. 2, p. 43–46, 2014.

HU, G.; RANA, A.; MIAN, H. R.; SALEEM, S.; MOHSENI, M.; JASIM, S.; HEWAGE, K.; SADIQ, R. Human health risk-based life cycle assessment of drinking water treatment for heavy metal (oids) removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 267, p. 121980, 2020.

IBGE. **Estimativas da população residente para os municípios e para as unidades da federação brasileiros com data de referência em 1º de julho de 2020**. Rio de Janeiro (Brasil): IBGE, 2020.

IQBAL, S.; TAK, H. I.; INAM, A.; INAM, A.; SAHAY, S.; CHALKOO, S. Comparative Effect of Wastewater and Groundwater Irrigation Along with Nitrogenous Fertilizer on Growth, Photosynthesis and Productivity of Chilli (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Plant Nutrition**, v. 38, n. 7, p. 1006–1021, 2015.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.;

ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 282–291, 2015.

JAHANY, M.; REZAPOUR, S. Assessment of the quality indices of soils irrigated with treated wastewater in a calcareous semi-arid environment. **Ecological Indicators**, v. 109, p. 105800, 2020.

JIANG, Y.; LIU, Z.; ZENG, G.; LIU, Y.; SHAO, B.; LI, Z.; LIU, Y.; ZHANG, W.; HE, Q. Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6158–6174, 2018.

JORDANOVA, M.; HRISTOVSKI, S.; MUSAI, M.; BOŠKOVSKA, V.; REBOK, K. Accumulation of Heavy Metals in Some Organs in Barbel and Chub from Crn Drim River in the Republic of Macedonia. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 101, n. 3, p. 392–397, 2018.

JOSEPH, L.; JUN, B. M.; FLORA, J. R. V.; PARK, C. M.; YOON, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142–159, 2019.

JUHOS, K.; CZIGÁNY, S.; MADARÁSZ, B.; LADÁNYI, M. Interpretation of soil quality indicators for land suitability assessment – A multivariate approach for Central European arable soils. **Ecological Indicators**, v. 99, p. 261–272, 2019.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Biogeochemistry of Trace Elements**. Varsóvia: Wyd. Nauk PWN, 1999.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3rd. ed. Boca Raton (EUA): CRC Press LLC, 2001.

KALAVROUZOTIS, I. K.; KOUKOULAKIS, P.; KOSTAKIOTI, E. Assessment of metal transfer factor under irrigation with treated municipal wastewater. **Agricultural Water Management**, v. 103, p. 114–119, 2012.

KHAN, M. U.; MALIK, R. N.; MUHAMMAD, S. Human health risk from Heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in Pakistan. **Chemosphere**, v. 93, n. 10, p. 2230–2238, 2013.

KHAWLA, K.; BESMA, K.; ENRIQUE, M.; MOHAMED, H. Accumulation of trace elements by corn (*Zea mays*) under irrigation with treated wastewater using different irrigation methods. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 530–537, 2019.

KIM, S.; CHU, K. H.; AL-HAMADANI, Y. A. J.; PARK, C. M.; JANG, M.; KIM, D. H.; YU, M.; HEO, J.; YOON, Y. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 896–914, 2018.

KLOKE, A.; SAUERBECK, D. R.; VETTER, H. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: NRIAGU, J. O. (Ed.). . **Changing Metal Cycles and Human Health: Report of the Dahlem Workshop on Changing Metal Cycles and Human Health**. Berlin, Germany: Springer, Berlin, 1984. p. 113–141.

KUANG, C.; SHAN, Y.; GU, J.; SHAO, H.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; LIU, H. Assessment of heavy metal contamination in water body and riverbed sediments of the Yanghe River in the Bohai Sea, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 14, p. 1–13, 2016.

KUMAR, V.; CHOPRA, A. K.; SRIVASTAVA, S.; SINGH, J.; THAKUR, R. K. Irrigating okra with secondary treated municipal wastewater: Observations regarding plant growth and soil characteristics. **International Journal of Phytoremediation**, v. 19, n. 5, p. 490–499, 2017.

LAROCCA, A. G.; CARDOSO, C.; ANGELIS, B. L. D. DE. O Impacto da Ocupação de Fundo de Vales em Áreas Urbanas – Estudo de caso Lago Igapó Londrina – PR. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 5, n. 30, p. 52–64, 2017.

LEITE, M. E.; ROCHA, A. M. Sistema De Informações Geográficas (Sig) Aplicado Ao Cálculo De Índices Morfométricos Em Bacia Hidrográfica. **Geo UERJ**, n. 28, p. 44–65, 2016.

LEITE, M. E.; SANTOS, I. DE S.; ALMEIDA, J. W. L. Mudança de Uso do Solo na Bacia do Rio Vieira, em Montes Claros/MG. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 4, n. 4, p. 779–792, 2011.

LI, J.; ZHENG, B.; HE, Y.; ZHOU, Y.; CHEN, X.; RUAN, S.; YANG, Y.; DAI, C.; TANG, L. Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 156, p. 125–134, 2018.

LI, P. S.; TAO, H. C. Cell surface engineering of microorganisms towards adsorption of heavy

metals. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 41, n. 2, p. 140–149, 2015.

LIANG, A.; WANG, Y.; GUO, H.; BO, L.; ZHANG, S.; BAI, Y. Assessment of pollution and identification of sources of heavy metals in the sediments of Changshou Lake in a branch of the Three Gorges Reservoir. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 20, p. 16067–16076, 2015.

LU, J.; LI, A.; HUANG, P. Distribution, sources and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea and northern part of the East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 1, p. 470–479, 2017.

MACNICOL, R. D.; BECKETT, P. H. T. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. **Plant and Soil**, v. 85, n. 1, p. 107–129, 1985.

MATEO-SAGASTA, J.; MEDLICOTT, K.; QADIR, M.; RASCHID-SALLY, L.; DRECHSEL, P.; LIEBE, J. **Proceedings of the UN-Water project on the safe use of wastewater in agriculture**. Bonn, Germany: UNW-DPC, 2013.

MCCLUGGAGE, D. **Heavy Metal Poisoning**. CO, USA: NCS Magazine. The Bird Hospital, 1991.

MALASH, N.; FLOWERS, T. J.; RAGAB, R. Effect of irrigation systems and water management practices using saline and non-saline water on tomato production. **Agricultural Water Management**, v. 78, n. 1–2, p. 25–38, 2005.

MKHININI, M.; BOUGHATTAS, I.; ALPHONSE, V.; LIVET, A.; GIUSTI-MILLER, S.; BANNI, M.; BOUSSERRHINE, N. Heavy metal accumulation and changes in soil enzymes activities and bacterial functional diversity under long-term treated wastewater irrigation in East Central region of Tunisia (Monastir governorate). **Agricultural Water Management**, v. 235, p. 106150, 2020.

MONDAL, P.; REICHELT-BRUSHETT, A. J.; JONATHAN, M. P.; SUJITHA, S. B.; SARKAR, S. K. Pollution evaluation of total and acid-leachable trace elements in surface sediments of Hooghly River Estuary and Sundarban Mangrove Wetland (India). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5681–5699, 2018.

NRC. **Mineral Tolerance of Animals**. 2nd. ed. Washington DC: National Research Council, 2005.

OSCARSON, D. W.; HUANG, P. M.; HAMMER, U. T.; LIAW, W. K. Oxidation and Sorption of Arsenite By Manganese-Dioxide As Influenced By Surface-Coatings of Iron and Aluminum-Oxides and Calcium-Carbonate. **Water Air And Soil Pollution**, v. 20, n. 2, p. 233–244, 1983.

OUEDRAOGO, Y.; TAONDA, J. B. S.; SERMÉ, I.; TYCHON, B.; BIELDERS, C. L. **Factors driving cereal response to fertilizer microdosing in sub-Saharan Africa: a meta-analysis**. *Agronomy Journal*, p. 1-14, 2020.

PANTA, S.; FLOWERS, T.; DOYLE, R.; LANE, P.; HAROS, G.; SHABALA, S. Growth responses of *Atriplex lentiformis* and *Medicago arborea* in three soil types treated with saline water irrigation. **Environmental and Experimental Botany**, v. 128, p. 39–50, 2016.

PAUDEL, I.; COHEN, S.; SHAVIV, S.; BAR-TAL, A.; BERNSTEIN, N.; HEUER, B.; EPHRATH, J. Impact of treated wastewater on growth, respiration and hydraulic conductivity of citrus root systems in light and heavy soils. **Tree Physiology**, v. 36, n. 6, p. 770–785, 2016.

PAUDEL, I.; COHEN, S.; SHLIZERMAN, L.; JAISWAL, A. K.; SHAVIV, A.; SADKA, A. Reductions in root hydraulic conductivity in response to clay soil and treated waste water are related to PIPs down-regulation in *Citrus*. **Scientific Reports**, v. 7, p. 15429, 2017.

PEDRERO, F.; ALLENDE, A.; GIL, M. I.; ALARCÓN, J. J. Soil chemical properties, leaf mineral status and crop production in a lemon tree orchard irrigated with two types of wastewater. **Agricultural Water Management**, v. 109, p. 54–60, 2012.

QURESHI, A. S.; HUSSAIN, M. I.; ISMAIL, S.; KHAN, Q. M. Evaluating heavy metal accumulation and potential health risks in vegetables irrigated with treated wastewater. **Chemosphere**, v. 163, p. 54–61, 2016.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing, reference index version 3.4.2**. Vienna: AustriaR foundation for statistical computing, 2017.

REDMAN, A. D.; MACALADY, D. L.; AHMANN, D. Natural organic matter affects Arsenic speciation and sorption onto hematite. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 13, p. 2889–2896, 2002.

REIS, M. M.; DA SILVA, A. J.; TUFFI SANTOS, L. D.; LOPES, E. M. G.; BARROS, R. E.; DONATO, L. M. S. Millet irrigation with treated wastewater: Gas exchange response and

nutrient accumulation. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 43, p. e023519, 2019.

REZAPOUR, S.; ATASHPAZ, B.; MOGHADDAM, S. S.; DAMALAS, C. A. Heavy metal bioavailability and accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) irrigated with treated wastewater in calcareous soils. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 261–269, 2019.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. 1ª ed. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999.

SANTOS, V. M.; ANDRADE, L. C.; TIECHER, T.; CAMARGO, F. A. O. The Urban Pressure Over the Sediment Contamination in a Southern Brazil Metropolis: the Case of Diluvio Stream. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 156, 2020.

SANTOS, S.; LAPA, N.; ALVES, A.; MORAIS, J.; MENDES, B. Analytical methods and validation for determining trace elements in red wines. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, n. 5, p. 364–375, 2013.

SHERLALA, A. I. A.; RAMAN, A. A. A.; BELLO, M. M.; ASGHAR, A. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. **Chemosphere**, v. 193, p. 1004–1017, 2018.

SHYLESHCHANDRAN, M. N.; MOHAN, M.; RAMASAMY, E. V. Risk assessment of heavy metals in Vembanad Lake sediments (south-west coast of India), based on acid-volatile sulfide (AVS)-simultaneously extracted metal (SEM) approach. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7333–7345, 2018.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

SIN, S. N.; CHUA, H.; LO, W.; NG, L. M. Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. **Environment International**, v. 26, n. 5–6, p. 297–301, 2001.

SINGH, A.; SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F. M. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 2, p. 611–619, 2010.

SREBOTNJAK, T.; CARR, G.; DE SHERBININ, A.; RICKWOOD, C. A global Water Quality

Index and hot-deck imputation of missing data. **Ecological Indicators**, v. 17, p. 108–119, 2012.

SUTHAR, S.; NEMA, A. K.; CHABUKDHARA, M.; GUPTA, S. K. Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 1088–1095, 2009.

TAYLOR, S. .; MCLENNAN, S. . The geochemical evolution of the continental crust. **Reviews of Geophysics**, v. 33, n. 2, p. 241–265, 1995.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. 1995. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2nd ed. Porto Alegre (BR): Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.

TEKAYA, M.; MECHRI, B.; DABBAGHI, O.; MAHJOUB, Z.; LAAMARI, S.; CHIHAOUI, B.; BOUJNAH, D.; HAMMAMI, M.; CHEHAB, H. Changes in key photosynthetic parameters of olive trees following soil tillage and wastewater irrigation, modified olive oil quality. **Agricultural Water Management**, v. 178, p. 180–188, 2016.

THUONG, N. T.; YONEDA, M.; IKEGAMI, M.; TAKAKURA, M. Source discrimination of heavy metals in sediment and water of to Lich River in Hanoi City using multivariate statistical approaches. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 8065–8075, 2013.

TRAN, L. D.; PHUNG, L. D.; PHAM, D. V.; PHAM, D. D.; NISHIYAMA, M.; SASAKI, A.; WATANABE, T. High yield and nutritional quality of rice for animal feed achieved by continuous irrigation with treated municipal wastewater. **Paddy and Water Environment**, v. 17, n. 3, p. 507–513, 2019.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, n. 2, p. 175–192, 1961.

UN. **Water for people, water for life - The United Nations World Water Development Report**. Barcelona: UNESCO, 2003.

UN-WATER. **The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-Based Solutions for Water**. Paris: UNESCO, 2018.

USEPA. **Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington (DC): US Environmental Protection Agency, 1998.

USEPA. **Screening level ecological risk assessment protocol for hazardous waste combustion facilities. Appendix E: Toxicity Reference Values.** Washington (DC): US Environmental Protection Agency, 1999.

USEPA. **Guidelines for Water Reuse.** Washington (DC): U.S. Environmental Protection Agency, 2012.

UZEN, N.; CETIN, O.; UNLU, M. Effects of domestic wastewater treated by anaerobic stabilization on soil pollution, plant nutrition, and cotton crop yield. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 664, p. 1–11, 2016.

VAROL, M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 355–364, 2011.

VU, C. T.; LIN, C.; SHERN, C. C.; YEH, G.; LE, V. G.; TRAN, H. T. Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. **Ecological Indicators**, v. 82, p. 32–42, 2017.

WANG, M.; LIU, R.; LU, X.; ZHU, Z.; WANG, H.; JIANG, L.; LIU, J.; WU, Z. Heavy Metal Contamination and Ecological Risk Assessment of Swine Manure Irrigated Vegetable Soils in Jiangxi Province, China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 100, n. 5, p. 634–640, 2018.

WARD, J. H. Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. **Journal of the American Statistical Association**, v. 58, n. 301, p. 236–244, 1963.

WEBB, E. A.; LONGSTAFFE, F. J. The oxygen isotopic compositions of silica phytoliths and plant water in grasses: Implications for the study of paleoclimate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 5, p. 767–780, 2000.

WHO. **WHO guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater.** Geneva, Switzerland: WHO - World Health Organisation, 2006.

WHO. **Guidelines for Drinking Water Quality.** 4. ed. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2011.

WINPENNY, J.; HEINZ, I.; KOO-OSHIMA, S. **The Wealth of Waste: The Economics of Wastewater Use in Agriculture.** Rome: FAO - Food and Agriculture Organization of the

United Nations, 2010.

XIE, Z. M.; HUANG, C. Y. Control of arsenic toxicity in rice plants grown on an arsenic-polluted paddy soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 29, n. 15–16, p. 2471–2477, 1998.

XU, F.; HU, B.; YUAN, S.; ZHAO, Y.; DOU, Y.; JIANG, Z.; YIN, X. Heavy metals in surface sediments of the continental shelf of the South Yellow Sea and East China Sea: Sources, distribution and contamination. **Catena**, v. 160, p. 194–200, 2018.

YANG, H.; XIE, P.; NI, L.; FLOWER, R. J. Pollution in the Yangtze. **Science**, v. 337, n. 6093, p. 410, 2012.

YANG, J.; CHEN, L.; LIU, L. Z.; SHI, W. L.; MENG, X. Z. Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 102, p. 129–135, 2014.

YU, Y.; WEN, B.; YANG, Y.; LU, Z. The effects of treated wastewater irrigation on soil health. **Advanced Materials Research**, v. 393–395, p. 1545–1549, 2012.

ZARE, E. N.; MOTAHARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. **Environmental Research**, v. 162, p. 173–195, 2018.

ZHANG, Y.; SALLACH, J. B.; HODGES, L.; SNOW, D. D.; BARTELT-HUNT, S. L.; ESKRIDGE, K. M.; LI, X. Effects of soil texture and drought stress on the uptake of antibiotics and the internalization of *Salmonella* in lettuce following wastewater irrigation. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 523–531, 2016.

ZHOU, Q.; YANG, N.; LI, Y.; REN, B.; DING, X.; BIAN, H.; YAO, X. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. **Global Ecology and Conservation**, v. 22, p. e00925, 2020.

ZHOU, Y. F.; HAYNES, R. J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 11, p. 909–977, 2010.

8. ANEXOS

ANEXO I

Material suplementar do Capítulo 2

Tabela S1. Condutividade elétrica (dS/m) e pH de amostras de água do rio Vieira.

Pontos	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
CE (dS/m)	0,38	0,79	1,03	1,06	1,27	1,22	1,15	1,13
pH	7,5	8,5	8,1	7,5	6,8	4,5	7,8	8,1

ANEXO II

Material suplementar do Capítulo 4

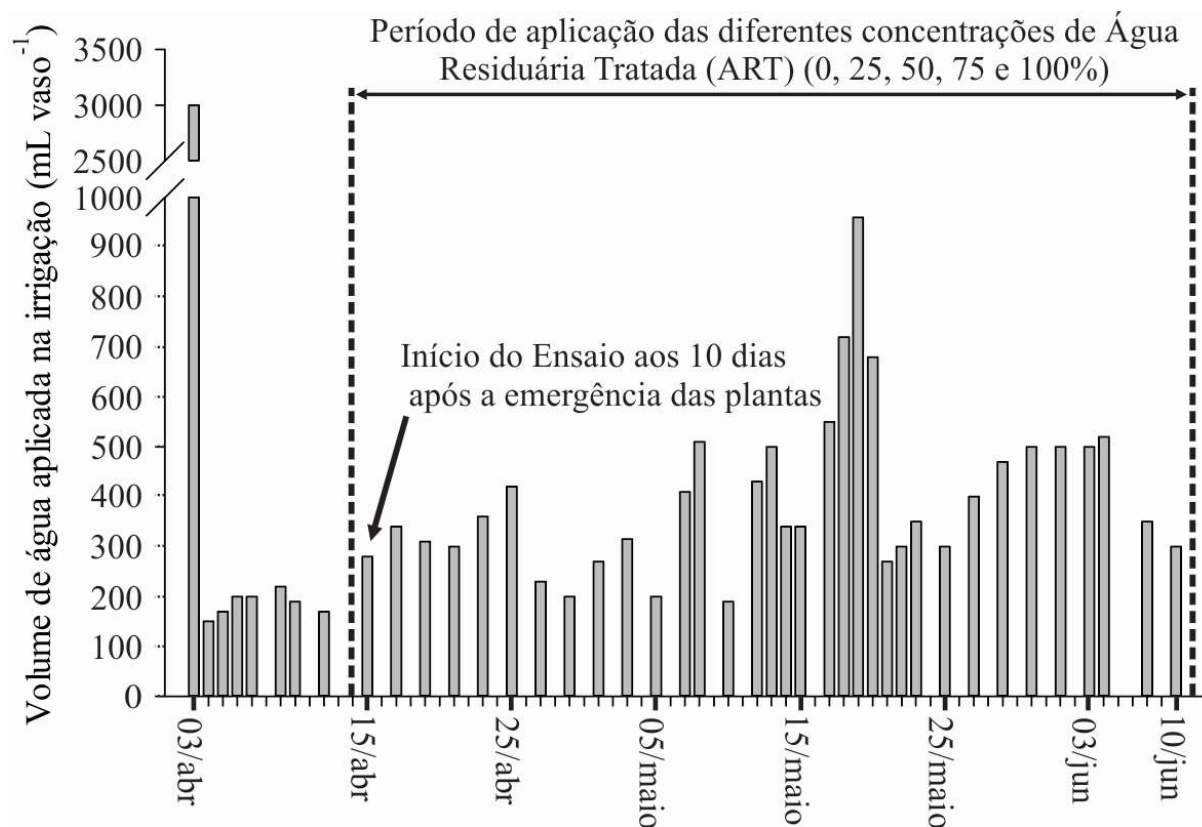


Figura S1. Quantidade de água usada na irrigação (mL vaso⁻¹) das plantas de milho durante o experimento.

ANEXO III

Autorização da Archives of Environmental Contamination and Toxicology para a inclusão do manuscrito “Contaminação por Metais Presentes na Água e em Sedimentos do Rio Vieira, Montes Claros, Brasil” na Tese.

04/06/2020

RightsLink Printable License

SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 04, 2020

This Agreement between Dr. Matheus Mendes Reis ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

License Number 4842121270533

License date Jun 04, 2020

Licensed Content Publisher Springer Nature

Licensed Content Publication Archives of Environmental Contamination and Toxicology

Licensed Content Title Metal Contamination of Water and Sediments of the Vieira River, Montes Claros, Brazil

Licensed Content Author Matheus Mendes Reis et al

Licensed Content Date Sep 7, 2019

Type of Use Thesis/Dissertation

Requestor type academic/university or research institute

Format print and electronic

Portion full article/chapter

Will you be translating? yes, without original language

Number of languages 1

Circulation/distribution 1 - 29

04/06/2020

RightsLink Printable License

Author of this Springer Nature content	yes
Title	Metal Contamination of Water and Sediments of the Vieira River, Montes Claros, Brazil
Institution name	Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Expected presentation date	Aug 2020
Specific Languages	Português
Requestor Location	Dr. Matheus Mendes Reis Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Agrícola Av. Cândido Rondon, 501 - Barão Geraldo Campinas, São Paulo 13083-875 Brazil Attn: Dr. Matheus Mendes Reis
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

Springer Nature Customer Service Centre GmbH Terms and Conditions

This agreement sets out the terms and conditions of the licence (the **Licence**) between you and **Springer Nature Customer Service Centre GmbH** (the **Licensor**). By clicking 'accept' and completing the transaction for the material (**Licensed Material**), you also confirm your acceptance of these terms and conditions.

1. Grant of License

- 1. 1.** The Licensor grants you a personal, non-exclusive, non-transferable, world-wide licence to reproduce the Licensed Material for the purpose specified in your order only. Licences are granted for the specific use requested in the order and for no other use, subject to the conditions below.
- 1. 2.** The Licensor warrants that it has, to the best of its knowledge, the rights to license reuse of the Licensed Material. However, you should ensure that the material you are requesting is original to the Licensor and does not carry the copyright of another entity (as credited in the published version).
- 1. 3.** If the credit line on any part of the material you have requested indicates that it was reprinted or adapted with permission from another source, then you should also seek permission from that source to reuse the material.

2. Scope of Licence

2. 1. You may only use the Licensed Content in the manner and to the extent permitted by these Ts&Cs and any applicable laws.

2. 2. A separate licence may be required for any additional use of the Licensed Material, e.g. where a licence has been purchased for print only use, separate permission must be obtained for electronic re-use. Similarly, a licence is only valid in the language selected and does not apply for editions in other languages unless additional translation rights have been granted separately in the licence. Any content owned by third parties are expressly excluded from the licence.

2. 3. Similarly, rights for additional components such as custom editions and derivatives require additional permission and may be subject to an additional fee. Please apply to Journalpermissions@springernature.com/bookpermissions@springernature.com for these rights.

2. 4. Where permission has been granted **free of charge** for material in print, permission may also be granted for any electronic version of that work, provided that the material is incidental to your work as a whole and that the electronic version is essentially equivalent to, or substitutes for, the print version.

2. 5. An alternative scope of licence may apply to signatories of the [STM Permissions Guidelines](#), as amended from time to time.

3. Duration of Licence

3. 1. A licence for is valid from the date of purchase ('Licence Date') at the end of the relevant period in the below table:

Scope of Licence	Duration of Licence
Post on a website	12 months
Presentations	12 months
Books and journals	Lifetime of the edition in the language purchased

4. Acknowledgement

4. 1. The Licensor's permission must be acknowledged next to the Licenced Material in print. In electronic form, this acknowledgement must be visible at the same time as the figures/tables/illustrations or abstract, and must be hyperlinked to the journal/book's homepage. Our required acknowledgement format is in the Appendix below.

5. Restrictions on use

5. 1. Use of the Licensed Material may be permitted for incidental promotional use and minor editing privileges e.g. minor adaptations of single figures, changes of format, colour and/or style where the adaptation is credited as set out in Appendix 1 below. Any other changes including but not limited to, cropping, adapting, omitting material that affect the meaning, intention or moral rights of the author are strictly prohibited.

5. 2. You must not use any Licensed Material as part of any design or trademark.

5. 3. Licensed Material may be used in Open Access Publications (OAP) before publication by Springer Nature, but any Licensed Material must be removed from OAP sites prior to final publication.

6. Ownership of Rights

6. 1. Licensed Material remains the property of either Licensor or the relevant third party and any rights not explicitly granted herein are expressly reserved.

7. Warranty

IN NO EVENT SHALL LICENSOR BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL OR INDIRECT DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.

8. Limitations

8. 1. BOOKS ONLY: Where 'reuse in a dissertation/thesis' has been selected the following terms apply: Print rights of the final author's accepted manuscript (for clarity, NOT the published version) for up to 100 copies, electronic rights for use only on a personal website or institutional repository as defined by the Sherpa guideline (www.sherpa.ac.uk/romeo/).

9. Termination and Cancellation

9. 1. Licences will expire after the period shown in Clause 3 (above).

9. 2. Licensee reserves the right to terminate the Licence in the event that payment is not received in full or if there has been a breach of this agreement by you.

Appendix 1 — Acknowledgements:

For Journal Content:

Reprinted by permission from [the Licensor]: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication)]

04/06/2020

RightsLink Printable License

For Advance Online Publication papers:

Reprinted by permission from [the Licensor]: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication), advance online publication, day month year (doi: 10.1038/sj.[JOURNAL ACRONYM].)]

For Adaptations/Translations:

Adapted/Translated by permission from [the Licensor]: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication)]

Note: For any republication from the British Journal of Cancer, the following credit line style applies:

Reprinted/adapted/translated by permission from [the Licensor]: on behalf of Cancer Research UK: : [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication)]

For Advance Online Publication papers:

Reprinted by permission from The [the Licensor]: on behalf of Cancer Research UK: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication), advance online publication, day month year (doi: 10.1038/sj.[JOURNAL ACRONYM].)]

For Book content:

Reprinted/adapted by permission from [the Licensor]: [Book Publisher (e.g. Palgrave Macmillan, Springer etc)] [Book Title] by [Book author(s)] [COPYRIGHT] (year of publication)

Other Conditions:

Version 1.2

Questions? customercare@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

ANEXO IV

Autorização da Revista Ambiente e Água para a inclusão do manuscrito “Metais Pesados em Solos e Plantas Forrageiras Irrigadas com Água do Rio Vieira, Montes Claros, Brasil, Contaminada com Efluentes de Esgoto” na Tese.



Autorização

Declaro a quem possa interessar que o manuscrito intitulado “*Heavy metals in soils and forage grasses irrigated with Vieira River water, Montes Claros, Brazil, contaminated with sewage wastewater*” que tem como autores Matheus Mendes Reis, Leonardo David Tuffi Santos, Arioaldo José da Silva, Gevany Paulino de Pinho e Leonardo Michel Rocha, publicado no Volume 15 Número 2 de Março-Abril de 2020, **está autorizado a ser inserido** na Tese de Doutorado na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) do primeiro autor (Matheus Mendes Reis). O manuscrito publicado pode ser acessado pelo código DOI <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2440>.

Taubaté, 04 de junho de 2020.

Nelson Wellausen Dias
Editor da Revista Ambiente & Água

Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi)

Dr. Nelson Wellausen Dias (Editor da Ambi-Água)
Estrada Mun. Dr. José Luiz Cembranelli, 5.000 Bairro Itaim, 12.081-010 - Taubaté, SP
Tel. (12) 3631-8004; E-mail: ambi.agua@gmail.com <http://www.scielo.br/ambiagua>