

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
ENGENHARIA AMBIENTAL

LUCAS POHL MACHADO

DISPONIBILIDADE E TOXICIDADE DE CÁDMIO NO RIBEIRÃO CAFEZAL
LONDRINA-PR

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

LUCAS POHL MACHADO

**DISPONIBILIDADE E TOXICIDADE DE CÁDMIO NO RIBEIRÃO CAFEZAL
LONDRINA-PR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira

LONDRINA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO
DISPONIBILIDADE E TOXICIDADE DE CÁDMIO NO RIBEIRÃO
CAFEZAL LONDRINA-PR

Por

LUCAS POHL MACHADO

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 7 de Dezembro de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profª Dra. Edilaine Regina Pereira
(UTFPR)

Prof. Dr. Maurício Moreira dos Santos
(UTFPR)

Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira
(UTFPR)
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, sem o esforço e dedicação deles nada disso seria possível. Ao meu pai, Marcio Borges Machado, que apesar das dificuldades, nunca teve como alternativa me privar desse sonho. A minha mãe, Rejane Pohl, por acreditar e investir durante anos nesse caminho do meu coração.

Aos meus amigos e companheiros de sala, sem o apoio de vocês levaria mais dez anos nesse curso. Especialmente meus companheiros da república Fenda do Biquíni; Arthur Perassoli Rojo, Arthur de Jesus D'Elia, Alberto de Alcantara Santos, João Paulo Moraes Ribeiro, Gabriel Kodama, Gustavo Bedin e Luiz Henrique Held. Foram muitos momentos de ajuda, prática e emocional, seja em trabalhos domésticos, atividades da faculdade ou festas, serei eternamente grato ao companheirismo de vocês durante essa jornada.

Aos meus professores e orientadores, que com muita paciência, me ensinaram tudo que sei no ramo que escolhi para seguir. Em especial ao meu amigo Edson Fontes de Oliveira, sempre ensinando seus alunos com muita inspiração, conteúdo e alegria, um exemplo que levarei para minha vida. E a M.^a Raquel Jackeline Ratz, por todo companheirismo e incentivo durante todo o curso, seria bem mais difícil sem sua ajuda.

Aos meus companheiros do Laboratório de Ecologia Teórica e Aplicada (LETA), por toda a ajuda prática dedicada a esse estudo. Em especial Vitória de Souza Padilha, pelas horas dedicadas no laboratório para que saísse esse estudo, sempre com muita dedicação, companheirismo e alegria.

À Deus, por todas as oportunidades que me foram dadas. Por todas as pessoas e ajudas que sempre vieram na hora certa. Por todos os momentos relaxantes que pude passar com meus amigos.

Muito grato!

MACHADO, L.P. DISPONIBILIDADE E TOXICIDADE DE METAL POTENCIALMENTE TÓXICO NO RIBEIRÃO CAFEZAL, LONDRINA-PR. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2. – Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. Londrina, PR, 2018.

RESUMO

A qualidade da água e das nascentes de rios são fatores importantes a serem considerado pela sociedade. Com o crescimento populacional e, como consequência, intensificação da industrialização, a produção de efluentes domésticos e industriais aumentou. Esses efluentes podem conter metais potencialmente tóxicos, que, por sua vez, se mostram essenciais para o desenvolvimento e manutenção de organismos, mas, se ingeridos em concentrações elevada, podem ser tóxicos. A região da Bacia do Ribeirão Cambé cruza a zona urbana de Londrina (PR), como consequência sofre com muitos impactos, devido à proximidade de residências, estradas, comércios e várias outras atividades humanas, despejo de lixo irregular, falta de mata ciliar. Todos esses impactos geram resíduos e efluentes que acabam parando dentro ou no entorno do leito. Nesse contexto, esse estudo teve por finalidade verificar se o metal potencialmente tóxico (Cádmio) encontra-se disponível e em níveis tóxicos para os peixes do ecossistema. Foram realizadas 3 coletas de peixes e água em 3 pontos ao longo do trecho superior da bacia do Ribeirão Cafezal, foi utilizada pesca manual e elétrica, com esforço amostral de 40 minutos para cada. Foram utilizados 38 indivíduos de 7 espécies diferentes, entre o período de dezembro de 2014 e abril de 2015. Foram realizadas as análises de detecção de metais potencialmente tóxicos na UTFPR, Câmpus Apucarana. As concentrações apresentadas foram acima do limite permitido pela ANVISA para peixes (0,05 mg/kg). As concentrações de metais não mostraram variações significativas entre os pontos de amostragem avaliados. Visto que o Ribeirão é utilizado por pessoas para recreação e pesca, é necessário dar continuidade a atividade de monitoramento, analisando periodicamente, identificando as fontes de poluição e alertando a população sobre o perigo da ingestão de metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Biomonitoramento, Elemento Traço, Ribeirão Cafezal.

MACHADO, L. P. AVAILABILITY AND TOXICITY OF POTENTIALLY TOXIC METAL IN RIBEIRÃO CAFEZAL, LONDRINA-PR. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. Londrina, PR, 2018.

ABSTRACT

The quality of water and river sources are important factors to be considered by society. With population growth and, as a consequence, intensification of industrialization, the production of domestic and industrial effluents increased. These effluents may contain potentially toxic metals, which in turn are essential for the development and maintenance of organisms, but if ingested at high concentrations they may be toxic. The region of the Ribeirão Cambé Basin crosses the urban area of Londrina (PR), as a consequence suffers from many impacts, due to the proximity of residences, roads, trade and various other human activities, irregular garbage disposal, lack of riparian forest. All these impacts generate waste and effluents that end up stopping in or around the bed. In this context, this study aimed to verify if the potentially toxic metal (Cadmium) is available and at levels toxic to fish in the ecosystem. Three fish and water samples were collected at 3 points along the upper section of the Ribeirão Cafezal basin, using manual and electric fishing, with a sampling effort of 40 minutes each. Thirty-eight individuals from 7 different species were used between December 2014 and April 2015. The analysis of the detection of potentially toxic metals in UTFPR, Campus Apucarana, was carried out. The concentrations presented were above the limit allowed by ANVISA for fish (0.05 mg / kg). The concentrations of metals did not show significant variations between the sampling points evaluated. Since Ribeirão is used by people for recreation and fishing, it is necessary to continue the monitoring activity, analyzing periodically, identifying sources of pollution and alerting the population about the danger of ingesting potentially toxic metals.

Key words: Biomonitoring, Trace Element, Cadmium, Ichthyofauna, Ribeirão Cafezal.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	9
2.1 Objetivo Geral.....	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3.1 A Gestão de recursos hídricos no Brasil	12
3.2 Biomonitoramento ambiental.....	13
3.3 Utilização de peixes para o biomonitoramento ambiental.....	16
3.4 Poluição e contaminação por metais potencialmente tóxicos.....	18
3.5 Metais Potencialmente Tóxicos em Sistemas Aquáticos	20
3.6 Toxicidade de Metais Potencialmente Tóxicos	23
3.7 O elemento-traço Cádmio (Cd).....	25
4. Material e Métodos	26
4.1 Caracterização da área de estudo	26
4.1.1 Caracterização limnológica e estrutura da assembleia de peixes	30
4.2 Tratamento das amostras para análise do Cádmio.....	33
4.3 Elementos-traço	34
5. Resultados	35
6. DISCUSSÃO	39
7. CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS.....	44

1. Introdução

A poluição causada por atividades humanas é uma das principais preocupações da sociedade. O crescimento populacional e a urbanização desenfreada, sem uma conduta ambiental adequada, levaram diversos ecossistemas a sofrerem graves consequências, afetando direta e indiretamente a saúde do homem. Um dos poluentes de principal interesse são os metais potencialmente tóxicos, pois causam muitos efeitos negativos, principalmente em organismos aquáticos (GOLDSTEIN, 1990; GLEDHILL et al., 1997).

De acordo com Molisani et al. (1999), metais potencialmente tóxicos são associados à contaminação ou poluição do ecossistema levando em conta sua toxicidade, especificamente quanto ao seu nível de acumulação em organismos vivos). Estudos apontam que se a atividade agrícola ultrapassar os limites de uso apropriado do solo, pode ocorrer erosões aceleradas e deficiência nutricional, podendo ocasionar sérios impactos ambientais (SILVA, 2006).

Os metais podem ser encontrados como espécies dissolvidas na água ou ligados às partículas sólidas transportadas pelo rio, sejam partículas em suspensão ou arrastadas como parte do sedimento do seu leito. Além disso, os metais ainda podem ser encontrados nas formas particulada e coloidal, sendo que essas fases podem se alternar constantemente durante o transporte e, dependendo da forma química, podem ser retidos por organismos vivos (SHI et al., 1998).

Mesmo que alguns elementos-traço sejam essenciais à vida, outros elementos não exercem nenhuma função reconhecida no ciclo biológico (BRUNO, 2005). Entretanto, alguns são muito tóxicos em elevadas concentrações e sua presença na água também prejudica, inclusive, a maioria dos tratamentos biológicos da água existentes para abastecimento público (AGUIAR, 2002). Esses elementos podem se apresentar dispostos no ambiente sob diversas formas: complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos, ficando retidos no sedimento, em solução iônica ou incorporados à biota (AGUIAR, 2002).

É cada vez maior a importância de estudar bioindicadores ambientais. Segundo Schirmer (1992), a concentração de elemento-traço em organismos aquáticos mostra a verdadeira quantidade biodisponível desses metais na água. Os peixes são os organismos que mais variam o comportamento quando entram em contato com um determinado contaminante. Além disso, podem ser vetores diretos de contaminantes

e metais tóxicos para seus consumidores, via processo de biomagnificação. (AL-SABTI; METCALFE, 1995).

Diante disso, este estudo pretende avaliar a disponibilidade e toxicidade do Cádmiu, um metal potencialmente tóxico em peixes, bem como analisar os valores de concentração de elementos-traço (Cd) na Bacia do Ribeirão Cafezal nas espécies de peixes mais abundantes encontradas ao longo do trecho analisado.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo principal avaliar a disponibilidade e toxicidade do metal Cádmio (Cd) em peixes no Ribeirão Cafezal (Município de Londrina, Estado do Paraná – Brasil).

2.2 Objetivos Específicos

- Coletar peixes na Bacia do rio Ribeirão Cafezal para análise da concentração do Cádmio;
- Determinar a concentração do Cádmio nas espécies de peixes mais abundantes por meio da espectrofotometria;
- Examinar a toxicidade do Cádmio em peixes do Ribeirão Cambé;

3. Revisão Bibliográfica

3.1 A Gestão de recursos hídricos no Brasil

A Constituição Federal, em seu Art. 20, Parágrafo 3º, estabelece que os lagos, rios e quaisquer correntes de água em terrenos de seu domínio, ou que banham mais de um Estado, sirvam de limites com outros países, ou se estendam a território estrangeiro ou dele provenham, bem como os terrenos marginais e praias fluviais, são bens da União.

A Lei nº 9.433/97 institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, a qual se baseia nos fundamentos de que a água é um bem de domínio público e um recurso natural limitado, dotado de valor econômico; a Bacia Hidrográfica é a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos; e a sua gestão deve sempre proporcionar o uso múltiplo, ser descentralizada e contar com a participação do poder público, dos usuários e da comunidade.

Nesse contexto, as cidades brasileiras estão desafiadas a articular a gestão urbana e a gestão ambiental, e integrar as políticas de planejamento urbano com a política ambiental, em especial a política de recursos hídricos (PONTES E SCHRAMM, 2004). Os rios desempenham a principal tarefa no transporte de substâncias em solução ou em associação com os sólidos suspensos, porém muitos compostos, principalmente os metais, precipitam como resultado da alteração do pH, oxidação e outras alterações na sua composição química, e acumulando-se nos sedimentos (NOVOTNY, 1995, apud LEITE, 2002).

Paz et al. (2008) argumentam que a conservação e a gestão eficaz de rios e a manutenção de sua integridade ecológica são fundamentais para preservar a biodiversidade dos ecossistemas aquáticos continentais brasileiros. No âmbito da gestão ambiental, o monitoramento biológico dos rios exerce importante papel, pois além de fornecer diretrizes possíveis para a regulamentação do uso dos recursos hídricos, é essencial para identificar as respostas do ambiente aos impactos causados pela ação antrópica (TOGORO, 2006).

3.2 Biomonitoramento ambiental

Da Silva *et. al.* (2003) afirmam que existem três principais situações que indicam a necessidade de um biomonitoramento: quando há o interesse em se conhecer a qualidade ambiental de um determinado local, quando há razões para se acreditar que espécies nativas se encontram ameaçadas e quando existem implicações para a saúde humana quanto ao consumo de organismos potencialmente afetados.

A utilização de espécies para indicação das condições ambientais de um determinado local é uma técnica utilizada desde o século XIX (Revolução Industrial), quando canários foram colocados em minas de carvão como monitoramento da qualidade do ar (BUSS *et al.*, 2003).

Para a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), os bioindicadores são seres vivos, de natureza diversa, e geralmente utilizados para a avaliação de variáveis da qualidade ambiental em determinado tempo e local. Podem ser utilizados de uma forma passiva, a partir de uma avaliação dos seres que habitam a área de estudo, ou de uma forma ativa, expondo-se nos ambientes espécies previamente preparadas para as análises programadas (CETESB, 2014).

De acordo com os estudos de Airas *et al.* (2007), bioindicadores correspondem a qualquer resposta a um contaminante ambiental ao nível individual, medidos no organismo ou matriz biológica, indicando um desvio do status normal que não pode ser manifestado no organismo intacto. Além disso, Souza (2011) indica que diferentes tipos de bioindicadores podem ser usados em áreas e estudos distintos bem como possuir aplicações diversas.

Segundo Zamoner (2007) é necessário que o organismo utilizado apresente limites de tolerância estreitos (seja sensível a pequenas mudanças ambientais), tenha boa abundância no local e pouca mobilidade, seja de fácil identificação e possua sua ecologia bem conhecida.

Uma forma para classificar os grupos ou espécies de bioindicadores é a sua organização conforme o meio natural ao qual o organismo está inserido, proporcionando maior eficiência do bioindicador na sensibilidade a impactos antrópicos ao ambiente. Esta classificação (Figura 1) é mais importante para as pesquisas com metodologias onde os organismos são analisados de forma passiva, pois já estão presentes naturalmente nos meios pesquisados (FERREIRA, R. L.; OLIVATI, F. N, 2014).

Figura 1 - Meios ambientais expostos à poluição e exemplos de organismos Bioindicadores.

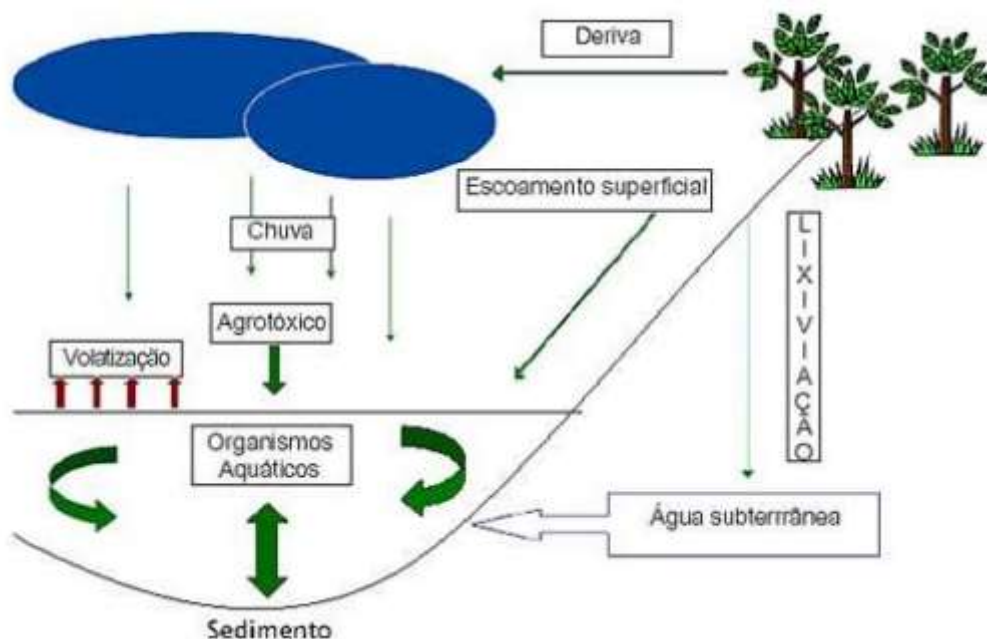
Meio ambiental	Bioindicador
Poluentes da água	Protozoários
Poluentes do ar	Leveduras e líquens e plantas
Poluentes do solo	Bactérias, fungos e invertebrados

Fonte: FERREIRA, R. L.; OLIVATI, F. N (2014) *apud* Barbosa (2013)

O biomonitoramento fornece informações importantes para a indicação dos responsáveis pelos efeitos provocados, mesmo quando a concentração dos poluentes se encontra próximo ao limite aceitável. Além disso, ele pode ser utilizado como ferramenta na tomada de decisão para as definições de políticas ambientais (BUSS et al., 2003).

Devido à intensificação das ações antrópicas consideradas impactantes e de modo a compreender estas ações, diversos estudos de diagnóstico e de biomonitoramento capazes de fornecer novas abordagens e informações sobre a situação atual de nossas águas têm sido desenvolvidos. Dentre esses estudos, grande parte enfoca as nossas bacias hidrográficas, uma vez que os corpos hídricos são os receptores finais dessas atividades, seja pelo escoamento superficial, pela lixiviação ou mesmo pelo aporte direto de poluentes (Figura 2).

Figura 2 - Movimento de poluentes em ambientes aquáticos.



Fonte: TOMITA, 2002.

De acordo com estudos de Lemos et al. (2010), os bioindicadores são classificados em:

- Sentinela: introduzidos para indicar níveis de degradação e prever ameaças ao ecossistema;
- Detectores: espécies locais que respondem a alterações ambientais de forma mensurável
- Exploradores: reagem positivamente a perturbações;
- Acumuladores: permitem verificação de bioacumulação;
- Bioensaio: utilizadas em experimentos;
- Sensíveis: modificam o comportamento.

O monitoramento de qualidade das águas é um dos mais importantes instrumentos da gestão ambiental e ele consiste, basicamente, no acompanhamento sistemático de aspectos qualitativos das águas, priorizando o fornecimento de informações e é destinado à comunidade científica, ao público em geral e, principalmente, às diversas instâncias decisórias (INSTITUTO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE-RJ, S/D).

3.3 Utilização de peixes para o biomonitoramento ambiental

Barroso (1989) sugere que os peixes sejam excelentes indicadores de qualidade da água, ocupando o mais alto nível trófico da cadeia alimentar aquática com relação a outros grupos. Eles representam uma resultante das condições das formas biológicas inferiores, funcionando como indicadores da qualidade total dos corpos d'água. Os peixes indicam o potencial de exposição de populações humanas a genotóxicos químicos (AL-SABTI; METCALFE, 1995).

Os peixes são um componente comum e familiar nos ecossistemas aquáticos, sendo vistos como excelentes indicadores das condições ambientais, uma vez que podem refletir os distúrbios em diversas escalas, devido às suas características de mobilidade, estilo de vida e por sua posição próxima do topo da cadeia alimentar.

O potencial de efeitos genotóxicos em organismos aquáticos expostos a poluição é ainda pouco conhecido e difundido, embora a contaminação com elevadas concentrações de PHA (polihidroxialcanoato) em sedimentos no fundo já ter sido associada com elevadas prevalências de tumores em peixes habitantes de fundo (AL-SABTI; METCALFE, 1995).

A Figura 3 explica de uma forma simples o porquê se deve utilizar os peixes como bioindicadores.

Figura 3 - Porque usar peixes como bioindicadores.

1) Eles fornecem sinais rápidos sobre problemas ambientais, mesmo antes do homem perceber sua ocorrência e amplitude
2) Permitem que se identifiquem as causas e efeitos entre os agentes estressores e as respostas biológicas;
3) Oferecem um panorama da resposta integrada dos organismos a modificações ambientais;
4) Permitem avaliar a efetividade de ações mitigadoras tomadas para contornar os problemas criados pelo homem.

Fonte: FERREIRA, R. L.; OLIVATI, F. N (2014) *apud* Barbosa (2013)

Entre os fatores que estimulam a utilização de peixes como bioindicadores estão os mecanismos de resposta à contaminação por substâncias tóxicas, considerados muito similares aos dos grandes vertebrados. Os peixes, assim como os mamíferos, possuem mecanismos de bioconcentração, no qual o agente químico é acumulado pela biota por meio da água, e também a biomagnificação, na qual o agente químico é absorvido por intermédio da cadeia alimentar (HEDOUIN et al., 2006; WEISBROD et al., 2007, KEHRIG et al., 2011).

A ictiofauna é particularmente útil como indicadora de alterações ambientais por uma série de razões. Em primeiro lugar, a sua variada tolerância a fatores físicos, químicos e biológicos faz com que muitas espécies possam indicar, por sua presença ou por seu desaparecimento, eventuais alterações ambientais induzidas por atividades humanas. As mudanças nas características deste habitat podem influenciar a composição dos peixes entre os diferentes microhabitats, que exerce forte influência sobre abundância de algumas espécies em nível de microhabitats (HILLMAN et al, 1997).

A comunidade de peixes inclui uma variedade de espécies e níveis tróficos que seguramente refletem o grau do distúrbio ambiental. Algumas espécies de peixes são mais sensíveis às alterações nas características químicas e físicas da água, tais como pH e oxigênio dissolvido, as quais podem ser causadas por: perturbações ambientais como revolvimento do sedimento de fundo de lagos e igarapés; contaminação por vários tipos de poluentes orgânicos ou inorgânicos, variações naturais, dentre outros fatores. Comparados com outros grupos, como invertebrados, os peixes podem fornecer uma quantidade maior de informações, além de serem facilmente capturáveis e identificáveis. Os distúrbios do ambiente podem ser refletidos nos peixes por meio de diferentes respostas nos diversos níveis da organização biológica, respostas estas que variam de acordo com o grau de plasticidade fenotípica de cada grupo de peixes. Esta plasticidade fenotípica (ou somática) pode ser definida como os limites da variação morfológica e fisiológica na expressão de um dado genótipo quando exposto a mudança nas condições ambientais (FREITAS, 2009).

O uso de peixes como bioindicadores consiste, portanto, em uma importante ferramenta para o monitoramento de ambientes impactados por agentes químicos. Isto porque, devido a adaptações anatômicas, comportamentais e fisiológicas do grupo, estes animais podem ocupar vários ambientes aquáticos, sob condições ambientais diversas.

3.4 Poluição e contaminação por metais potencialmente tóxicos

A água é considerada um componente fundamental dos organismos vivos, correspondendo a 70% a 90% do protoplasma dos animais (CARVALHO, 1975, p. 51). Não é apenas destinada ao consumo humano direto por ingestão, mas também para diversos usos domésticos (MILARÉ, 2004), industriais, conservação da flora, irrigação, dessedentação de animais, piscicultura, lazer, geração de energia elétrica, dissolução de resíduos industriais, sanitários, transporte, etc (BRANCO, 1972).

A poluição do ambiente hídrico caracteriza-se como uma das formas de degradação ambiental mais alarmantes da atualidade. Os desenfreados processos de industrialização e avanço tecnológico, o conseqüente aparecimento de grandes aglomerados urbanos, o deslocamento da população rural para esses centros industriais, constituem, em síntese, os principais fatores de incremento do processo de poluição, devido ao lançamento de resíduos industriais, esgotos sanitários, entre outros elementos nocivos, no ambiente (KUWABARA, 1982).

Os metais podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos de maneira natural ou artificial. Naturalmente, por meio do aporte atmosférico e chuvas, pela liberação e transporte a partir da rocha matriz ou outros compartimentos do solo onde estão naturalmente (PAULA, 2006; SEYLER; BOAVENTURA, 2008). De modo artificial, as principais fontes antropogênicas são: esgoto in natura de zonas urbanas, efluentes de indústrias, atividades agrícolas, e rejeitos de áreas de mineração e garimpos (CAJUSTE et al., 1991; GOMES; SATO, 2011; MORAES; JORDÃO, 2002).

Os conceitos de metal, metal tóxico e outros tipos de metais foram discutidos em 2002 no Relatório Técnico feito pela IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY). Algumas propriedades físicas foram consideradas como parâmetros e classificação no estabelecimento dessas definições, tais como: capacidade de perder elétrons, condução de calor e eletricidade e propriedades químicas específicas de cada elemento.

De acordo com a IUPAC (2002), o termo metal tóxico ainda é um tanto impreciso, pois qualquer substância pode se tornar tóxica em elevadas concentrações. Assim, dependendo da composição do ecossistema e os organismos que o habitam, o grau de toxicidade dos metais pode variar.

Muitos termos, como metais pesados, elementos traços e metais tóxicos, têm definições que se confundem com frequência. Com isso, o uso do termo metal potencialmente tóxico vem sendo cada vez mais empregado para substituir estes termos antigos. São exemplos de metais potencialmente tóxicos o Cd, Cr, Cu, As, Hg, Zn, Ni e Pb, entre outros. Mas a toxicidade desses metais varia muito de acordo com sua concentração e biodisponibilidade, sendo que a biodisponibilidade está diretamente relacionada com a forma química que esse elemento se encontra no ambiente.

De acordo com Tomazzeli (2003), as principais diferenças entre os metais potencialmente tóxicos dos outros é sua predisposição em se ligar a grandes números de compostos e, também, por não serem biodegradáveis, sendo levados pela água por todo ciclo geobiológico natural. Devido às suas propriedades de bioacumulação na cadeia trófica e persistência no ambiente, parâmetros físicos, químicos e biológicos de um ecossistema podem ser alterados, causando sérios problemas aos organismos que o habitam.

Entre os principais efeitos causados pelos agentes tóxicos, os que mais se destacam são as modificações na permeabilidade das membranas celulares, inibição de enzimas e interferência na produção de ATP. Quando em elevadas concentrações, contaminantes que são absorvidos e bioacumulados nos organismos podem provocar efeitos nocivos, os quais tendem a se propagar pelos demais componentes do ecossistema (COSTA et al. 2008).

3.5 Metais Potencialmente Tóxicos em Sistemas Aquáticos

De acordo com Nurberg (1984), os principais meios do ingresso de metais potencialmente tóxicos em sistemas aquáticos são a deposição atmosférica, intemperismo, erosão de rochas ou por fontes antrópicas, como resíduos industriais ou de mineração. Esses metais podem ser dissolvidos parcialmente na água ou associados a outras partículas sólidas e carregados pelo rio, ou ainda como partículas suspensas ou como parte do leito do rio.

Segundo Nogueirol (2008), há dois meios para liberação de metais pesados nos solos: antropogênicos, acumulados no sedimento/solo devido às atividades humanas; e litogênicos, originários de fontes geológicas. Com o processo de intemperismo, metais são liberados das rochas e adicionados ao ecossistema, completando o ciclo geoquímico das rochas. Níveis naturais de metais no solo dependem do material que compõe o mineral da área em questão, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Conteúdo médio natural de metais potencialmente tóxicos associados com o tipo de rocha de origem.

Elementos	Crosta	Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares		
	Terrestre	Ultramáficas	Máficas	Graníticas	Carbonatos	Arenitos	Folhelhos
mg/kg							
<i>As</i>	1,5	1,0	1,5	1,5	1	1	13
<i>Cd</i>	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22
<i>Co</i>	20	110,0	35	1	0,1	0,3	19
<i>Cr</i>	100	2980	200	4	11	35	90
<i>Cu</i>	50	42	90	13	5,5	30	39
<i>Hg</i>	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
<i>Ni</i>	80	2000	150	0,5	7	9	68
<i>Pb</i>	14	14	3	24	5,7	10	23
<i>Se</i>	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5
<i>Zn</i>	75	58	100	53	20	30	120

Fonte: Nogueirol (2008), adaptado de Soares (2004), Wolt (1994) e Alloway (1990).

Os metais podem se apresentar de três formas na água: particulada, coloidal e dissolvida. O metal pode variar bastante entre essas fases durante o transporte e algumas formas químicas têm a capacidade de se bioacumular em organismos vivos (SHI et al., 1998). A disponibilidade de sedimento em suspensão na coluna d'água influencia diretamente a concentração de metais dissolvidos, pois esse material particulado pode se associar aos metais a partir de processos como adsorção, precipitação química e reações de complexação.

A reação de adsorção ocorre quando um elemento é atraído e incorporado à superfície externa da partícula, por meio de forças de atração físico-químicas. Esse processo causa o acúmulo de materiais na superfície das partículas adsorventes, principalmente quando a partícula possui carga superficial negativa, como minerais de argila e matéria orgânica (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

A precipitação e a complexação dependem de uma série de reações em sequência:

- 1) Componentes como ferro, manganês e sulfetos são oxidados;
- 2) Metais de alta camada de valência são reduzidos pela interação com a matéria orgânica;
- 3) Redução de sulfato para sulfeto;
- 4) Reações alcalinas (precipitação de elementos como Se, Mn, Fe, Zn, entre outros, o que ocorre devido ao aumento de pH ocasionado pela interação com rochas alcalinas e sedimentos ou se houver mistura com águas alcalinas);
- 5) Adsorção de íons metálicos utilizando óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica particulada e argila (BOURG, 1995).

Tanto a precipitação quanto a complexação dependem de diversos fatores, dentre os quais se destacam (SALOMONS & STIGLIANI, 1995): a) pH; b) Potencial de oxirredução; c) Propriedades da superfície; d) Presença de hidróxidos de ferro e óxidos de ferro e manganês; e) Propriedades do constituinte na fase aquosa;

- f) Quantidade de fluxo de solução

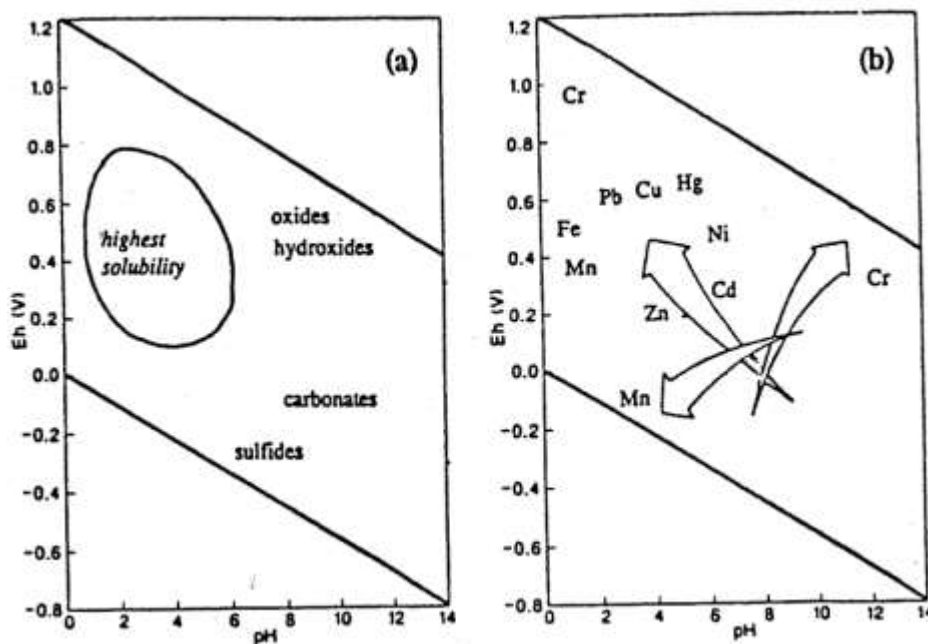
De acordo com Hakanson e Jansson (1983), a maneira como os metais pesados potencialmente tóxicos se dispõem no ambiente influencia bastante o efeito da toxicidade. Se o metal está mais dissolvido, ele é considerado mais móvel, devido à razão entre a fração dissolvida e precipitada. Segundo Baudo et al. (1990) e Salomons e Stigliani (1995), quando o metal se encontra na forma dissolvida está mais

biodisponível e, com isso, facilita que seja absorvido por algum organismo do que na forma particulada.

O processo que estabelece a forma como o metal está presente na água é chamado de especiação química, o qual depende de fatores físico-químicos da água, como pH, potencial de oxi-redução, salinidade, concentração e características dos ligantes.

Na maioria dos metais, quanto menor o pH, ou seja, quanto mais ácido se encontra o meio, maior é a solubilidade desse composto e, com isso, maior será sua mobilidade. Assim, metais acoplados ao sedimento se misturam com a coluna d'água devido à quadra do pH, tornando-se mais tóxicos para os organismos presentes no ecossistema aquático (SALOMONS e STIGLIANI, 1995). A Figura 4 mostra como a solubilidade dos metais varia em função do pH e do potencial de oxi-redução (Eh) do meio.

Figura 4 - Tendências na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e ao potencial de oxi-redução (Eh) (na ausência de matéria orgânica sólida ou dissolvida) (a) principais minerais que controlam a solubilidade dos metais potencialmente tóxicos; (b) tendências de aumento da solubilidade.



Fonte: Förstner (1987) apud Salomons & Förstner (1995).

Devido ao grande número de interações que componentes dissolvidos ou particulados podem realizar com o meio, os metais pesados apresentam muitas variações em seu comportamento e condições de equilíbrio do meio. Para que haja a

deposição completa dos metais são necessárias mudanças nas características do meio, como pH (SALOMONS & FORSTNER, 1984).

De acordo com Martins (2012), é no sedimento onde estão presentes grandes densidades de organismos bentônicos, ou seja, aqueles que colonizam esse substrato. Com isso, se os metais potencialmente tóxicos se depositam no fundo do leito por um elevado período de tempo, as chances do metal ser incorporado por algum organismo, a partir da bioacumulação, e entrar na cadeia trófica são grandes, o que pode provocar riscos à saúde dos organismos e até mesmo humana.

Para entender melhor as interações entre metais e sedimento é necessário conhecer a fundo sobre a composição granulométrica da área em questão. De acordo com as propriedades minerais, físico-químicas, mecânicas e morfológicas do sedimento, as frações granulométricas são diferenciada e, assim, a tendência é que ocorra maior concentração de metais nas frações mais finas do sedimento, como silte e argila, pois seu grão possui maior área de contato com a superfície (SALOMONS & FORSTNER, 1984).

3.6 Toxicidade de Metais Potencialmente Tóxicos

De acordo com Rand & Petrocelli (1985) a toxicidade está associada aos compostos químicos capazes de causar lesões aos organismos vivos. Segundo Costa et al. (2008), a toxicologia pode ser definida como o estudo dos prejuízos causados por compostos químicos nos organismos vivos.

De acordo com Costa et al. (2008), os modos como o contaminante realiza transporte, concentração, transformação e disposição final são diretamente dependentes de propriedades do ambiente e das características do contaminante. Portanto, há chances de que combinações de reações químicas afetam seu comportamento e características. Alguns contaminantes são resistentes aos processos de degradação bióticos e abióticos comuns na natureza e alguns desses têm capacidade de persistirem por muito tempo no ecossistema. O descarte constante de substâncias persistentes no ambiente pode resultar em seu acúmulo acima do permitido, caracterizando toxicidade.

A toxicidade dos metais é dependente de como eles se apresentam quimicamente no ambiente aquático. Nesse ambiente, os metais podem reagir com

substâncias húmicas e matéria orgânica, formando substâncias complexas. Assim, podemos assumir a toxicologia como sendo ambiental, associando contaminação de origem antropogênica e as consequências para a saúde humana e para o ecossistema como um todo (COSTA et al., 2008).

Rubinger (2009) realizou experimentos em organismos vivos submetidos à contaminação, para detectar os efeitos causados por essas substâncias na matéria viva. Usou-se métodos limnológicos, caracterizando as transformações em longo prazo nos ecossistemas aquáticos, microbiológicos, para identificar microrganismos patogênicos, e ecotoxicológicos, definindo causas para exposição aguda ou crônica ao composto tóxico em células vivas.

Os testes ecotoxicológicos avaliam qualitativamente o material estudado e estabelecem relações com a Ecologia, principalmente quando se refere à representatividade dos constituintes e às consequências para a comunidade biológica exposta à contaminação (RUBINGER, 2009).

Por outro lado, Costa (2008) definem os testes ecotoxicológicos como imprecisos quando se deseja uma resposta exata do risco ambiental que uma área contaminada traria para a população humana, visto que é muito difícil estabelecer as mesmas toxicidades para organismos humanos a partir dos efeitos em experimentos no laboratório utilizando organismos sintéticos ou até mesmo organismos de espécies diferentes. Mesmo com os testes ecotoxicológicos é necessário utilizar análises químicas tradicionais. Essas análises quantificam a concentração e identificam qual é a substância tóxica, enquanto os testes ecotoxicológicos avaliam causas desses agentes nos sistemas biológicos, portanto esses estudos se complementam para a obtenção de um diagnóstico da área em questão.

Para realizar os ensaios ecotoxicológicos são utilizados organismos representativos dos sedimentos e da coluna d'água, marinha e estuarina, levando a uma melhor avaliação do impacto imediato que os poluentes causam aos organismos do corpo hídrico (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

De acordo com Costa et al. (2008), inicialmente, pode-se usar qualquer espécie nos testes de toxicidade, porém, todas as espécies necessitam ter algumas características, tais como: disponibilidade e abundância elevadas, estabilidade e uniformidade genética nas populações, seletividade elevada e constante aos contaminantes, relevância ambiental em relação à área em questão, importância

comercial, ampla distribuição e facilidade no cultivo.

3.7 O elemento-traço Cádmio (Cd)

O chumbo, o mercúrio e o cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração. O chumbo, o mercúrio e o cádmio são os metais pesados que através dos alimentos, incluindo a água de consumo, mais têm contribuído para os casos de intoxicação prolongada ou crônica.

A ingestão de animais, essencialmente peixe, significa um risco acrescido de contaminação, visto que a probabilidade de terem acumulado produtos nocivos ao longo da sua vida é bem maior do que a de encontrar produtos vegetais nas mesmas condições. O consumo habitual de água e de alimentos - como peixes de água doce ou do mar - contaminados com metais pesados coloca em risco a saúde. As populações que moram nas imediações de fábricas de baterias, indústrias navais, siderúrgicas e metalúrgicas, correm maior risco de contaminação.

Na agricultura, os fertilizantes fosfatados são uma fonte direta de contaminação com cádmio. Sabe-se que a captação de cádmio pelas plantas é maior quanto menor o pH do solo. A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada, não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na produção de bebidas e na preparação de alimentos. A água potável possui baixos teores de cádmio (cerca de 1 mg/L) (KLASSEN, 2016).

Quantidades significativas e progressivas deste metal vêm sendo introduzidas no meio ambiente a partir de fontes naturais, estando largamente distribuído na água e no ar contaminados e apresentando um tempo de retenção nos órgãos expresso em décadas (BERNARD & LAUWERYS, 1983; ROELS et al., 1999; ISTOMIN et al., 1999). É usado em numerosos materiais como revestimento à prova de corrosão, em ligas metálicas, pigmentos, estabilizadores, manufacturas de PVC, fertilizantes fosfatados, baterias de veículos, revestimentos eletrolíticos de metais, acabamentos de peças e fabricação de pedra-pome (ISTOMIN et al., 1999; KUMAR et al., 2000).

O limite para concentração de Cádmio em peixes estabelecido pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) é de 0,05 mg/kg.

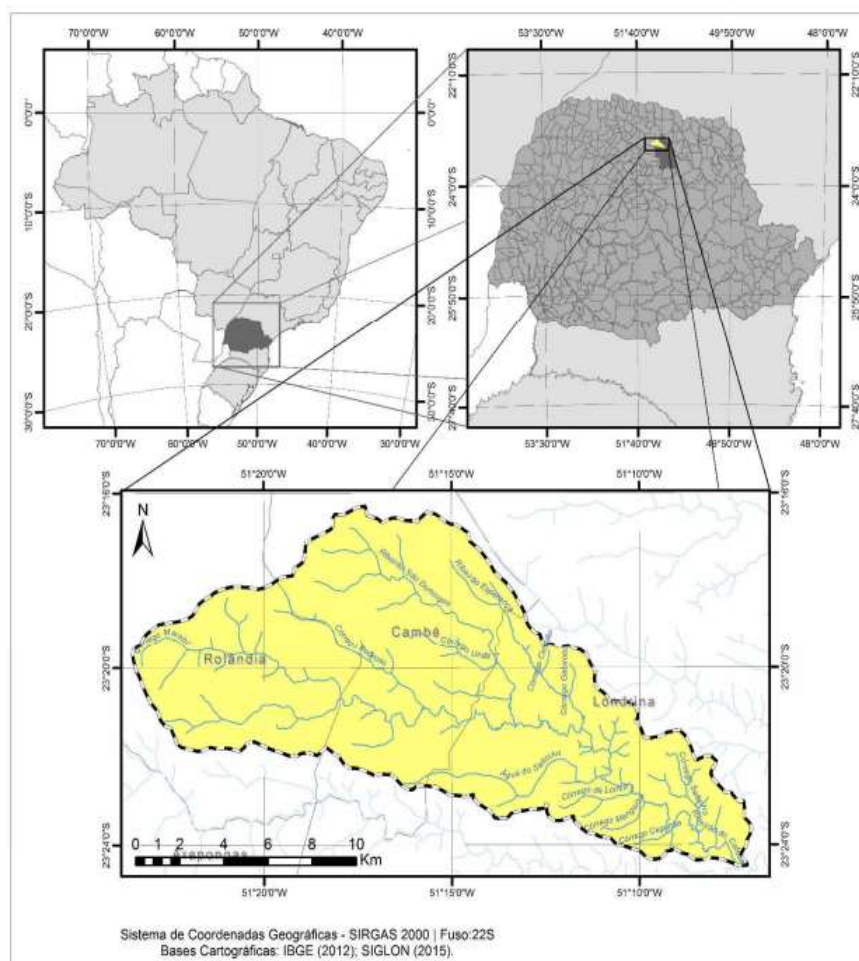
4. Material e Métodos

4.1 Caracterização da área de estudo

O Ribeirão Cafezal tem início na cidade de Rolândia - PR e é um dos responsáveis pelo abastecimento de água da cidade de Londrina (BARROS, 2008), que por sua vez, possui mais de 500.000 habitantes (IBGE, 2010).

A bacia hidrográfica do ribeirão Cafezal (Figura 5) é o segundo principal sistema de captação de água que abastece a cidade de Londrina. Apresenta uma dinâmica própria em relação à evolução do uso agrícola do solo, que até o ano de 1975 predominava a cultura permanente (café), a qual foi substituída por culturas temporárias (principalmente pela soja e trigo). Este redimensionamento do uso do solo, com predominância da cultura da soja (monocultura) e emprego de mecanização maciça, insumos e agrotóxicos tem provocado contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais e invasões em Áreas de Proteção Permanente, causando um processo de declínio ecológico, (SHAXSON, 1984; VIZINTIM, 1990; PEREIRA NETO, 1994 e COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ, 2002).

Figura 5 - Delimitação da bacia do Ribeirão Cafezal.



Fonte: Silva (2015).

A Bacia do Ribeirão Cafezal tem sofrido muitos impactos antrópicos e está inserida em trecho urbano, o que a torna amplamente impermeabilizada, com diversos estabelecimentos instalados, tais como: residências, postos de gasolina, indústrias, rodovias, hospitais, entre outros.

Segundo Mendes e Cirilo (2001), o impacto decorrente da alteração do uso do solo reflete-se em todos os componentes do ciclo hidrológico, ou seja, no escoamento superficial, na recarga de aquíferos e, por conseguinte, na qualidade da água. Assim, alguns estudos do meio físico devem ser realizados para analisar os impactos associados ao uso e ocupação do solo. Esses estudos devem abranger a análise integrada do ambiente natural, de modo a construir unidades naturais que expressem as relações entre os seus diferentes componentes, detectando suas potencialidades e limitações (ITCG, 2006).

Pereira Neto (1994) também destaca que a bacia em estudo apresenta boas condições para implantação de atividades agropecuárias. O mesmo autor sugere que

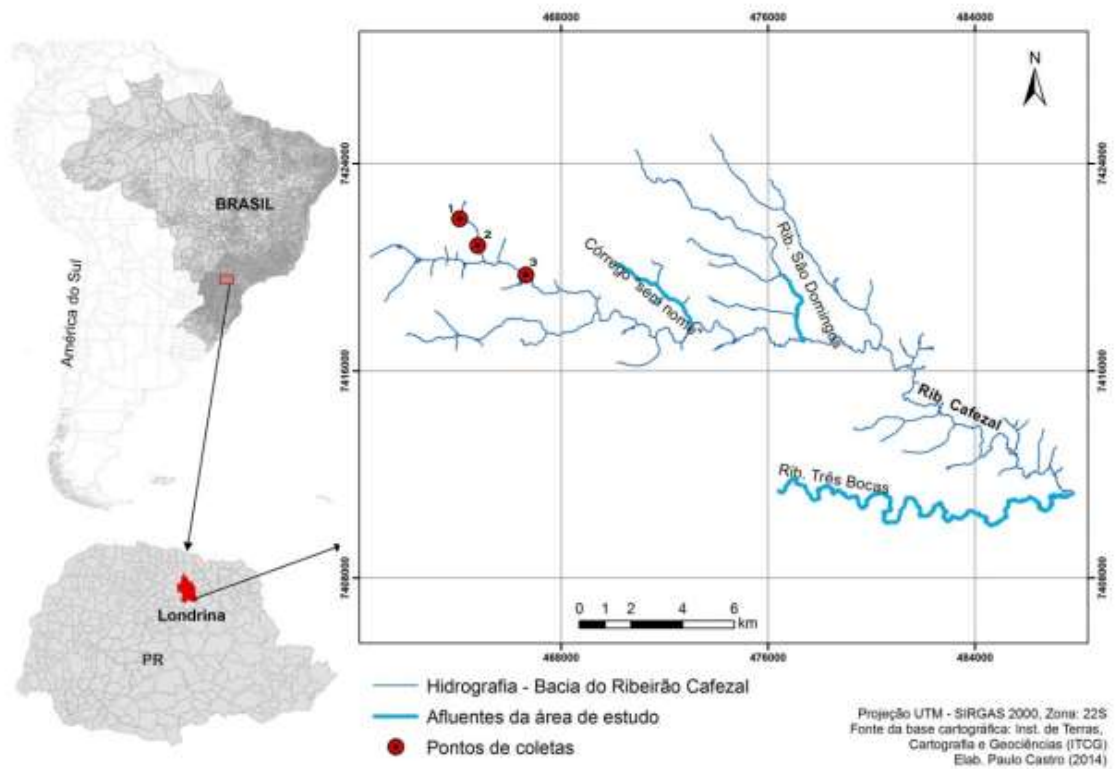
se o limite da potencialidade de uso correspondente às características do solo for ultrapassado, essa situação pode ser refletida sob a forma de erosão acelerada, deficiência nutricional etc., podendo levar a sérios danos ambientais.

De acordo com os critérios estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), o Ribeirão Cafezal pertence à Classe II, percorrendo aproximadamente 72 km, concentrando maior número de tributários a jusante da zona urbana, marcando um relevo mais acidentado quando comparado ao restante da bacia (BARROS, 2008).

A formação geológica da bacia do Cafezal é muito homogênea, contendo origem basáltica e predomínio de solos tipo Latossolos, Nitossolos e Argissolos (EMBRAPA, 2011). Esse solo apresenta grande fertilidade, sendo de grande interesse para a exploração agrícola, indicado para lavouras de ciclo curto e longo, podendo haver dois cultivos no ano.

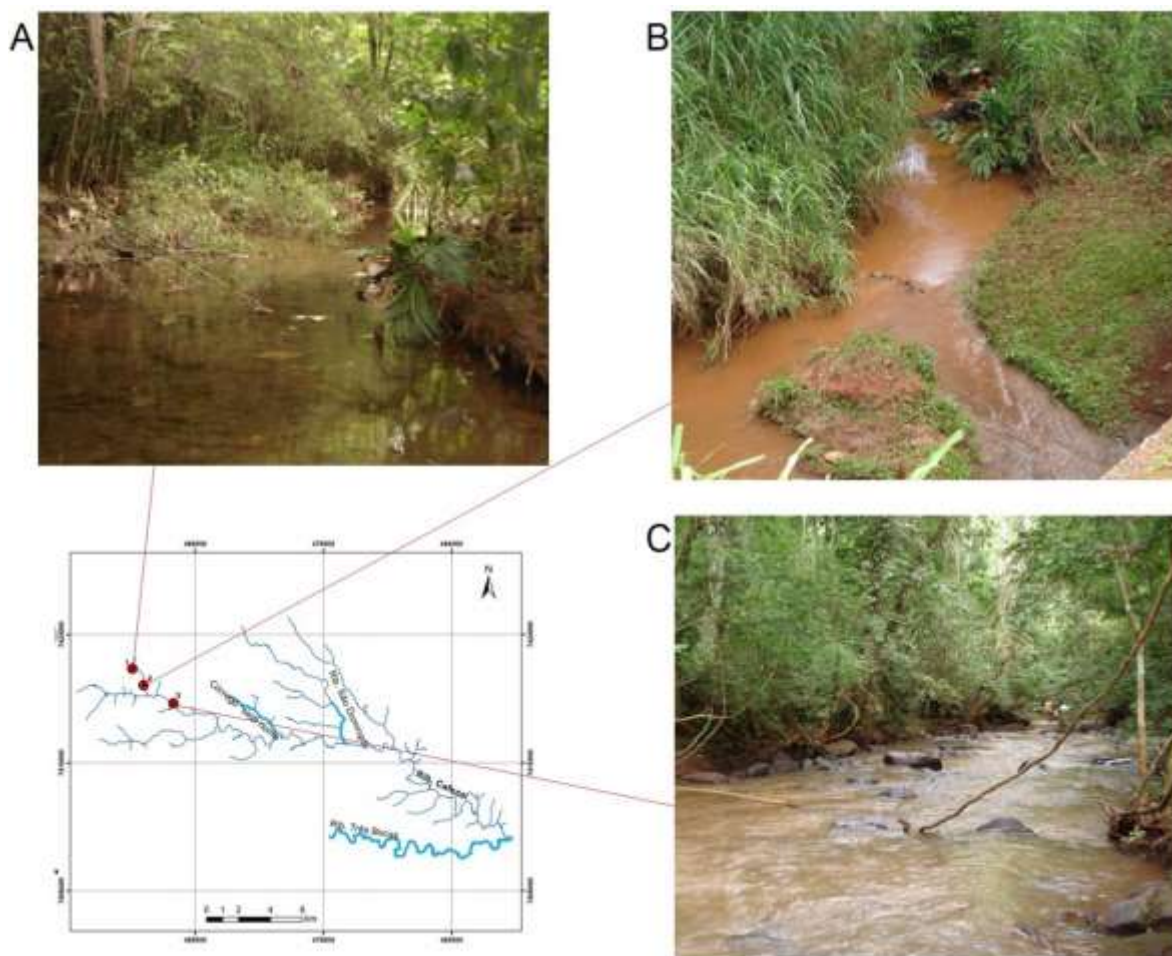
As espécies de peixes foram coletadas em três pontos de coleta ao longo do trecho do Ribeirão Cafezal, na cidade de Rolândia - PR (PR; Figura 6). Para definição dos pontos foi levado em conta a proximidade com a zona urbana do Município, bem como seu acesso. O Ponto 1 (Figura 7A) é próximo a nascente do Ribeirão, na zona urbana da cidade de Rolândia. Trata-se de um trecho arborizado, mas, com elevada quantidade de espécies exóticas (*Pinnus sp*) no seu entorno e várias marcas de trilhas de deslocamento de pedestres e motos. Nesse primeiro ponto há um registro de deposição frequente de resíduos de construção civil e significativo escoamento de águas pluviais, além de áreas de erosão e assoreamento ao longo desse trecho. O Ponto 2 (Figura 7B) está localizado às margens de uma rodovia estadual com uma movimentação intensa de veículos, mostrando-se intensamente assoreado e delimitado por uma floresta ciliar desestruturada. O Ponto 3 (Figura 7C) está inserido em uma área predominantemente agrícola, com presença de mata ciliar íntegra e um longo trecho de corredeira.

Figura 6 - Localização dos pontos de coleta ao longo do trecho da bacia Ribeirão Cafezal



Fonte: Balestri, 2015

Figura 7 - Fotografia dos pontos de coleta ao longo do trecho superior da bacia do Ribeirão Cafezal



Fonte: Balestri, 2015

4.1.1 Caracterização limnológica e estrutura da assembleia de peixes

Foram realizadas amostragens de água para análise dos parâmetros limnológicos nos mesmos dias das coletas de peixes para análise de contaminação por Cádmio. Cinco parâmetros limnológicos foram aferidos nos pontos de coleta: temperatura da água (termômetro, Politerm, modelo POL-60), pH (pHmetro, TECNOPON Modelo MPA210P), turbidez (turbidímetro TECNOPON, Modelo TB 1000P), oxigênio 15 dissolvido (oxímetro, Politerm, modelo POL-60) e condutividade elétrica (condutivímetro portátil INSTRUTHERM, Modelo CD-860).

As espécies de peixes foram selecionadas para avaliação de contaminação por metais potencialmente tóxicos por apresentarem maior abundância nesse trecho da bacia (GAMBAROTTO, 2014). Em destaque, a *Poecilia reticulata* (Figura 8), é uma espécie de pequeno porte, usada como presa para espécies maiores, tornando possível a ocorrência de contaminação por biomagnificação (PERERA et al., 2015; REPULA et al., 2012). O *Hypostomus ancistroides* (Figura 9) é uma espécie nativa de maior porte e pode ser consumida por pescadores amadores, se tornando uma potencial fonte de contaminação para população humana (LABARRÈRE et al., 2012).

Poecilia reticulata foi introduzida no Brasil para controle de natalidade de mosquitos e acabou persistindo e encontrando facilidade para se desenvolver em ambientes com parâmetros limnológicos instáveis (VALÉRIO et al., 2015), sendo comumente encontrada em ambientes degradados, utilizando apenas o mínimo de oxigênio para manter seu metabolismo (ARAÚJO, 1998; VALÉRIO et al., 2015). Dessa forma, caracteriza-se por ser uma espécie generalista, com indivíduos encontrados nos habitats mais diversos, como lagoas, canais, córregos, regiões de alta e baixa altitude. Na maioria das vezes colonizam ambientes com baixa densidade de predadores, como os trechos superiores das bacias, nos riachos de pequena ordem, como no caso do Ribeirão Cafezal (BONATO, 2012).

Também foram encontradas espécies de *Astyanax aff. Paranae* (Figura 10), *Hypostomus nigromaculatus*, *Imparfinis sp*, *Rhandia quelen*, *Gymnotus inaequilabiatus*, *Neoplecostomus yapo*.

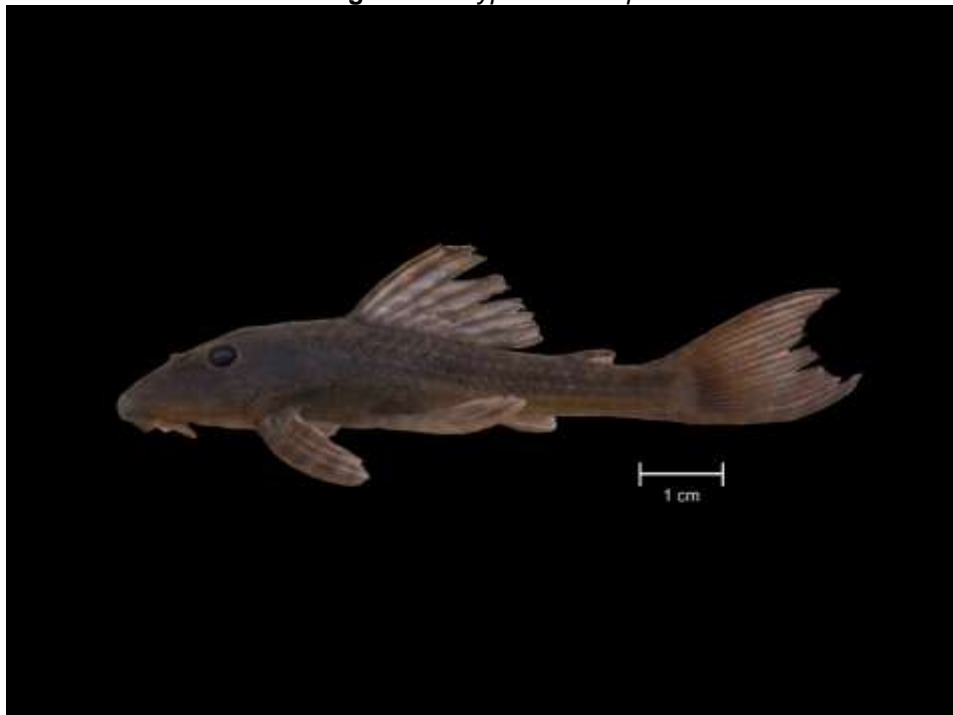
Para capturar os peixes foi realizada pesca manual, com rede e puçá, e pesca elétrica, com gerador portátil de corrente alternada, 2,5 kW, 400 V, com esforço amostral de 40 min para cada método. Os indivíduos foram identificados no Laboratório de Ecologia Teórica e Aplicada (LETA), na UTFPR Londrina, por meio de chaves de identificação (GRAÇA; PAVANELLI, 2007). Após a identificação e contagem dos indivíduos, os mesmos foram congelados em refrigerador para preservação das amostras.

Figura 8 – *Poecilia Reticulata*



Fonte: Laboratório de Ecologia Teórica e Aplicada (LETA), UTFPR, Londrina.

Figura 9 – *Hypostomus sp*



Fonte: Laboratório de Ecologia Teórica e Aplicada (LETA), UTFPR, Londrina.

Figura 10 – *Astyanas Aff. Paranae*



Fonte: Laboratório de Ecologia Teórica e Aplicada (LETA), UTFPR, Londrina.

4.2 Tratamento das amostras para análise do Cádmi

As amostras de peixes foram secas em estufa a 60°C até obtenção de massa constante, maceradas em um gral de porcelana, quarteadas e peneiradas em malhas de poliéster de 75 µm. Uma massa de 300 mg (em triplicata) foi transferida para frascos de teflon de um digestor de amostra assistido por micro-ondas (Titan MPS, Perkin Elmer, EUA), com o intuito de promover a digestão ácida com 3 mL de HCl 37% m/v suprapuro e 9 mL de HNO₃ 65% m/v suprapuro em cada frasco.

Após a digestão, as amostras foram armazenadas em tubos de polipropileno, completando o volume final de 50 mL com água deionizada para análise no Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomizador em Forno de Grafite (GF AAS). (Figura 11)

Figura 11 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomizador em Forno de Grafite.



Fonte: Autoria Própria

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário M106, localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Apucarana.

4.3 Elementos-traço

O elemento-traço analisado neste estudo foi o Cádmio (Cd), com o limite de detecção 0,0006 mg/L. As concentrações especificadas pela ANVISA (Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965 e Resolução nº 42 de 29 de agosto de 2013) foram utilizadas como parâmetros de limites de tolerância do elemento-traço analisado.

5. Resultados

A temperatura média e a turbidez apresentaram valores maiores no ponto 2 e menores no ponto 1 (Tabela 2). Os valores de pH nos pontos apresentaram leve alcalinidade ($>7,0$), com valores maiores no ponto 3. Concentrações de oxigênio dissolvido se encontram dentro do padrão adequado para um corpo hídrico Classe II ($>5,9$ mg/L) nos três pontos, mesmo caso da condutividade elétrica ($2000 \mu\text{S/cm}$), apresentando valores maiores nos pontos 1 e 2 do trecho.

Tabela 2 – Média dos Parâmetros limnológicos analisados nos pontos de coleta no trecho superior da bacia do Ribeirão Cafezal (Rolândia – PR)

Pontos de coleta	pH	Temperatura da água (sup) (°C)	Turbidez (NTU)	Oxigênio dissolvido (mg/L)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)
P1	$7,16 \pm 0,3$	$21,4 \pm 0,85$	$3,75 \pm 2,66$	$7,57 \pm 1,58$	$150,78 \pm 35,18$
P2	$7,47 \pm 0,05$	$23,98 \pm 0,73$	$122,64 \pm 166,44$	$6,05 \pm 3,32$	$123,5 \pm 2,12$
P3	$7,96 \pm 0,2$	$23,65 \pm 0,90$	$62,35 \pm 26,54$	$7,29 \pm 0,37$	$84,33 \pm 5,78$

O ponto 1, é onde fica localizada a nascente do rio, está inserido em uma zona urbana da cidade de Rolândia - PR, com ocorrência exclusiva da *P. reticulata* (367 indivíduos; (Tabela 3). O ponto 2, localizado próximo a uma rodovia muito movimentada, tem seu valor de turbidez elevado, comparado aos outros pontos, esse fato pode ser atribuído ao fato do ponto não ter mata ciliar adequada, sua água é mais turva e ainda corre o risco de lixiviamento de efluentes da rodovia.

O valor mais elevado da condutividade elétrica no Ponto 1 pode ser atribuído ao fato de ser um ponto de nascente, com um escoamento superficial muito baixo e elevada concentração de sais na água.

Tabela 3 – Número de indivíduos dos pontos amostrados no trecho superior da bacia do Ribeirão Cafezal

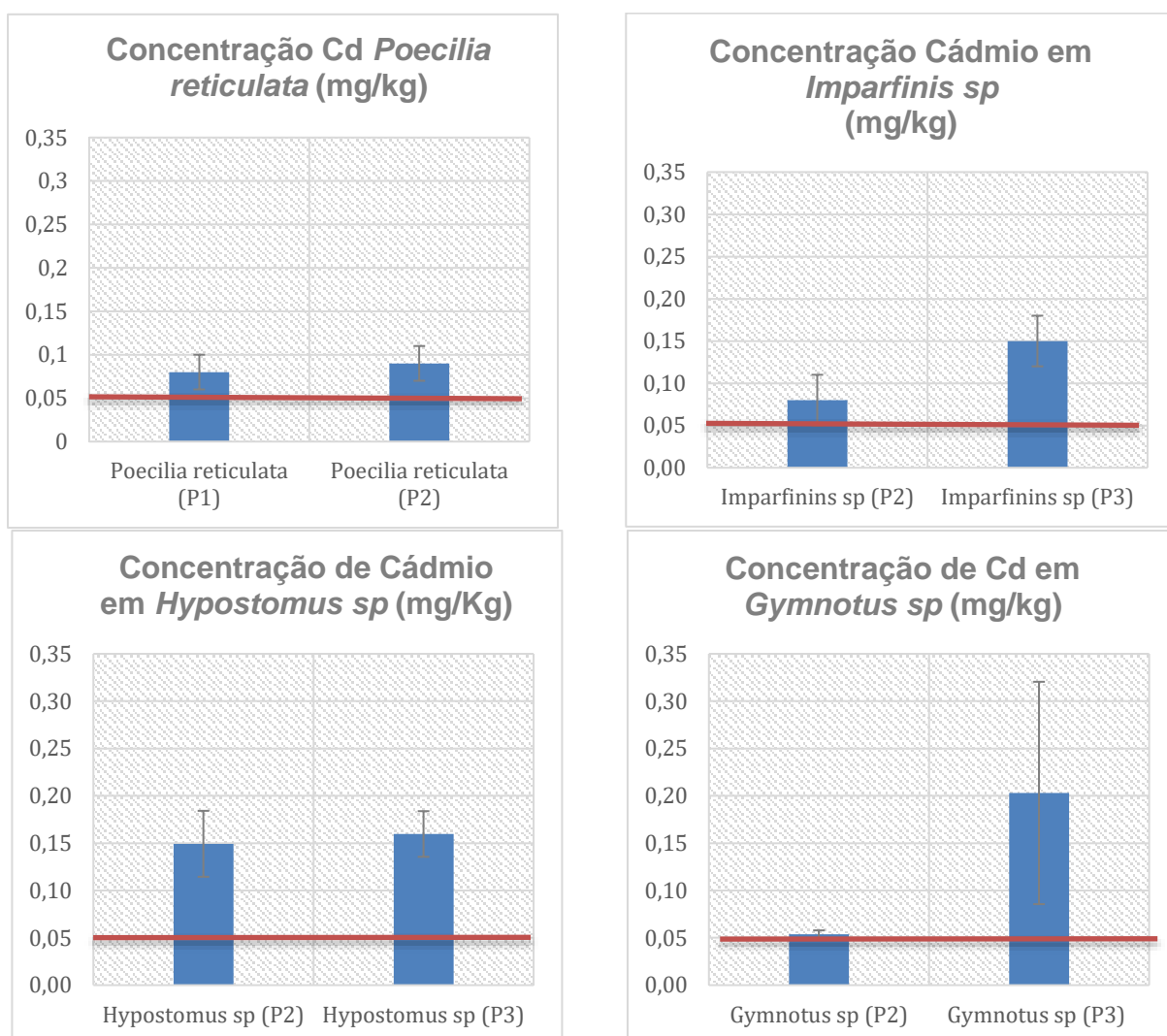
Espécies	Pontos de coleta			Total
	P1	P2	P3	
<i>Poecilia reticulata</i>	367	101	0	468
<i>Hypostomus ancistroides</i>	-	16	2	18
<i>Astyanax aff. Paranae</i>	-	13	-	13
<i>Hypostomus nigromaculatus</i>	-	10	16	26
<i>Imparfinis sp</i>	-	29	7	36
<i>Rhandia quelen</i>	-	1	7	8
<i>Gymnotus inaequilabiatus</i>	-	1	1	2
<i>Neoplecostomus yapo</i>	-	-	41	41

Tabela 4 - Concentração média e desvio-padrão de Cádmiu detectado em amostras de peixes no trecho superior da bacia do Ribeirão Cafezal (Rolândia - PR).

Espécie	Concentração média Cd (mg/kg)
<i>Astyanax sp</i>	0,11±0,09
<i>Gymnotus sp</i>	0,14±0,11
<i>Hypostomus sp</i>	0,16±0,09
<i>Imparfinins sp</i>	0,11±0,07
<i>Poecilia reticulata</i>	0,11±0,08
<i>Rhamdia quelen</i>	0,11±0,05

Os resultados desse estudo mostraram diferenças nos valores para as espécies *Imparfinis sp* e *Gymnotus sp* entre os pontos analisados ao longo do trecho do Ribeirão Cafezal (Figura 11). *Imparfinis sp* mostrou valores expressivos de concentração de Cádmiu no ponto 3, igualmente para a espécie *Gymnotus sp*. As outras espécies estudadas não demonstraram diferenças significativas, entretanto, todas estão com concentrações acima do permitido pela ANVISA para peixes.

Figura 12 – Concentração média e desvio padrão de Cádmiu em amostras de *Poecilia reticulata*, *Imparfinis sp*, *Gymnotus sp* e *Hypostomus sp* coletados nos pontos 1, 2 e 3 do Ribeirão Cafezal (Rolândia – PR).



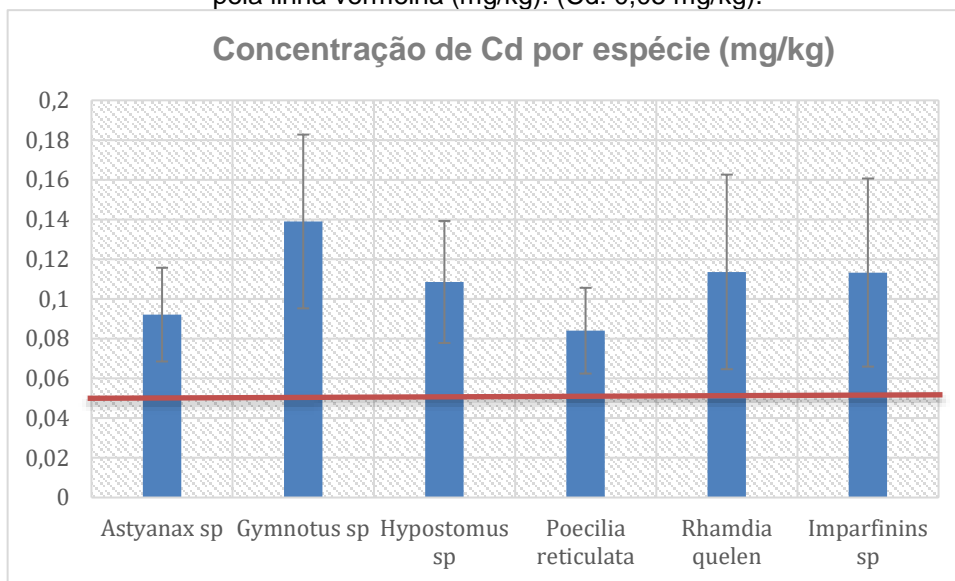
Fonte: Autoria própria, 2018.

O limite permitido pela ANVISA está indicado pela linha vermelha (mg/kg). (Cd: 0,05 mg/kg) na Figura 8, onde percebe-se que os valores encontrados estão acima do permitido pela ANVISA, considerando as médias e desvios-padrões por espécie

nos três pontos de coleta (Tabela 4).

Quando a contaminação foi analisada entre as espécies, os dados revelaram que *Gymnotus sp* mostraram maior valor médio de concentração de Cádmiu (0,14 mg/kg), seguidos por *Rhandia quelen* e *Imparfinis sp* (0,18 mg/kg). (Figura 13).

Figura 13 – Concentração média e desvio padrão de Cádmiu por espécies analisadas no trecho superior do Ribeirão Cafezal (Rolândia – PR). O limite permitido pela ANVISA está indicado pela linha vermelha (mg/kg). (Cd: 0,05 mg/kg).



Fonte: Autoria própria, 2018

6. DISCUSSÃO

Todas as espécies analisadas se mostraram contaminadas por Cádmio, o que indica que o ecossistema possui um elevado potencial de contaminação. *Poecilia reticulata* foi introduzida no Brasil com o intuito de controlar o proliferação de mosquitos, e por fim, acabou se adaptando a ambientes com condições limnológicas instáveis, utilizando uma concentração mínima de oxigênio para manter o funcionamento de seu metabolismo (ARAÚJO, 1998; VALÉRIO et al., 2015). É uma espécie generalista com indivíduos encontrados em diversos ambientes, como canais, lagoas, córregos, regiões de baixa e alta altitude, ambientes com baixa densidade de predadores, e riachos de pequena ordem, como o caso do Ribeirão Cafezal. Bonato et al (2012) salientam a condição onívora de *P. reticulata*, podendo se alimentar de pequenos insetos, detritos orgânicos, zooplânctos, algas, protistas e fragmentos de invertebrados aquáticos. Esses autores também mostram a espécie tolerante a mudanças ambientais e generalista, o que explica sua dominância no ponto 1, considerado o mais impactado entre todos os pontos analisados no trecho superior do Ribeirão Cafezal (GAMBAROTTO, 2014) e que revelou elevada contaminação por Cd.

Por outro lado, o *Hypostomus ancistroides* é uma espécie nativa, com maior porte e é comumente consumido por pescadores amadores, sendo considerado uma fonte de contaminação para população (LABARRÈRE et al., 2012). São amplamente distribuídos e abundantes em sistemas lênticos e lóticos. Apresentam adaptações funcionais, como lábios modificados em forma de ventosa e boca ventral, dentes que se parecem a espículas para raspagem do alimento no substrato, além de um longo intestino (CARDONE, 2006). Essas estruturas permitiram que os indivíduos desse grupo adotassem hábitos alimentares detritívoros, conseguindo atingir o sedimento, explorando o detrito orgânico presente no sedimento. Com isso, a morfologia e hábitos alimentares do *H. ancistroides* são estritamente detritívoros, e isso pode ser o fator responsável pela maior concentração de Cd acumulado, principalmente no ponto 2, localizado próximo a uma rodovia, sendo caracterizado por entrada de sedimentos intensos transportados pelas galerias de águas pluviais. Esses comportamentos caracterizam o grupo *Hypostomus* como consumidor primário, utilizando a cobertura vegetal e colônias de algas do fundo do rio como alimento, podendo, por isso, ser encontrado em bancos de areia ou rios rochosos, algumas vezes passando o dia embaixo de rochas (LABARRÈRE et al., 2012). Considerando seus hábitos

alimentares, *H. ancistroides* em um ambiente exposto a contaminação de metais potencialmente tóxicos, provavelmente terá contato constante com elementos-traço, ingerindo-os como alimento, aumentando a chance de bioacumular em órgãos e tecidos, o que também pode explicar as concentrações elevadas constatadas para essa espécie nesse estudo. Vergilio (2015) estudou a morfologia espermática do peixe *Gymnotus* após exposto a diferentes concentrações de Cádmio por 24 e 96 horas. Constatou-se a proliferação do tecido intersticial, infiltração de células inflamatórias, celular germinativas reduzidas, necrose, agregação de espermatozoide. Uma análise ultraestrutural mostrou a presença de vacúolos no citoplasma espermatogônias, espermatócitos e espermatídes. Os peixes expostos a concentrações menores (20M) tiveram número de espermatozoides e morfologia do mesmo alterada, enquanto que os expostos a concentração superior (40M) houve ausência total de células germinativas.

Von Westernhagen (1988) cita diversos estudos que mostram a influência negativa de metais pesados em peixes, como a redução do volume de oócitos. A exposição de peixes a níveis baixos de zinco, cádmio, cobre, mercúrio ou pesticidas podem reduzir até 80% a produção de ovos. Uma diminuição progressiva no número de ovos e na atividade de desova foi registrado por Eaton (1973) após exposição a Cobre e Cádmio.

O Cádmio provoca nos peixes ausência de cálcio, atuando como inibidor da absorção do cálcio da água. A exposição prolongada a esse elemento pode levar à mortalidade da prole e redução do crescimento de indivíduos jovens (LINS et al., 2010). Estudos mostram que a temperatura é um parâmetro importante na toxicidade desse metal, quanto maior os valores de temperatura, maior é o nível de toxicidade (DAMATO; BARBIERI, 2012). Outro fator importante que influencia diretamente na toxicidade desse elemento é a dureza da água, na medida em que a absorção de cádmio é realizada pelo epitélio branquial e pela mucosa intestinal (DAMATO; BARBIERI, 2012).

Os metais potencialmente tóxicos tendem a se associar melhor a matéria orgânica presente no meio ou a seu depósito no sedimento quando submetidos a valores elevados de pH, tornando sua biodisponibilidade menor (BAIRD; CANN, 2011). Essa influência pode ter contribuído para que os Pontos 1 e 2, com valores de pH médio relativamente menores, apresentarem médias de concentrações de Cádmio maiores para ambas as espécies, comparado ao ponto 3.

Os metais podem ser ingeridos quando associados à matéria orgânica ou por absorção via endocitose (PERERA et al., 2015). Cabe salientar que a maioria das espécies estudadas consomem detritos orgânicos em suas dietas, o que pode explicar a alta concentração de metais potencialmente tóxicos encontrados nessas espécies.

Metais potencialmente tóxicos podem ser encontrados em fontes diversas no ambiente. De acordo com Gambarotto (2014), a integridade ambiental desse trecho do Ribeirão Cafezal pode ser classificada como intermediária a pobre, com sinais de forte impacto ambiental causado por ações antrópicas. O Ponto 1, localizado em um fundo de vale, onde fica a nascente do Ribeirão, apresentou maiores concentrações de oxigênio dissolvido e temperaturas médias, esse ponto conta com uma mata ciliar degradada e vegetação ripária secundária. É um local totalmente inserido na zona urbana, alvo de descarga de resíduos pelo sistema de coleta de água pluvial, o que pode justificar os maiores valores encontrados de condutividade elétrica.

O Ponto 2, localizado próximo a uma rodovia com fluxo intenso de veículos, na zona periférica do município de Rolândia (PR), apresenta grandes chances de ocorrer derramamento de óleos, insumos agrícolas, combustíveis e diversas substâncias químicas que podem conter metais pesados em suas composições. Além disso, a poluição atmosférica causada pelos veículos motores podem ser carregadas para o leito do Ribeirão.

O Ponto 3 é envolto de plantações agrícolas, relativamente mais largo e com presença de trechos de correnteza. Dos três pontos desse trabalho, esse é o que possui maiores chances de sofrer com despejos de insumos agrícolas, podendo chegar ao leito por escoamento superficial, pelo ar ou erosão das margens.

Deve-se levar em conta a concentração natural de metais presente no solo dessa região. Solos que são submetidos a intensos cultivos agrícolas por longos períodos de tempo mostram tendência a apresentar valores elevados de metais (FILIZOLA et al., 2002). O solo, por sua vez, pode chegar ao leite devido a erosões e intemperismos, causados por eventos antrópicos ou naturais.

7. CONCLUSÃO

O Ribeirão Cafezal mostrou-se exposto a contaminantes industriais, agrícolas, atmosféricos e domésticos. Com as análises desse estudo, pode-se notar indicativos de contaminação ao longo do trecho do leito por Cádmiio. Como se trata de um Ribeirão que fornece água para consumo à população, recreação e pesca, é preciso continuar o biomonitoramento, realizar análises frequentes de água e peixes.

Mesmo sendo necessário estudos de maior aprofundado para estabelecer um diagnóstico apropriado, os resultados desse estudo podem fornecer informações que levem a implementação de políticas públicas que envolvem a conservação do Ribeirão Cafezal. Essa atividade pode servir como ferramenta para colaborar e complementar os estudos de impactos ambiental desse sistema hídrico.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. PALERMO de; NOVAES, A. C; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quím. Nova* [online]. 2002, vol. 25, n. 6b, pp. 1145- 1154
- ALLOWAY, B.J; AYERS, D.C. *Chemical principles of environmental pollution*. 2 ed. CRC Press, 395p. 1996.
- AL-SABTI, K.; METCALFE, C. D. (1995). Fish micronuclei for assessing genotoxicity in water. *Mutation Research*, v. 343, p. 121-135.
- ARAÚJO, F. G. Adaptação do índice de integridade biótica usando a comunidade de peixes para o Rio Paraíba do Sul. *Rev. Brasil. Biol.* n. 58. 1998. p. 547-548. Disponível em: . Acesso em 13 jun. 2015.
- ARIAS, A. R. L; BUSS, D. F; DE ALBUQUERQUE, C; INACIO, A.F; FREIRE, M. M; EGLER, M; MUGNAI, R; BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. *Revista Ciência e Saúde Coletiva*, v.12, n.1, p 61-72, 2007.
- AXTMANN E. V. & LUOMA S. N. 1991 Large-scale distribution of metal contamination in the finegrained sediments of the Clark Fork River. *Montana. Appl. Geochem.* 6 (1): 75-88.
- AXTMANN E. V. & LUOMA S. N. 1991 Large-scale distribution of metal contamination in the finegrained sediments of the Clark Fork River. *Montana. Appl. Geochem.* 6 (1): 75-88.
- AZCUE, J. M.; MUDROCH, A.; ROSA, F.; HALL, G. E. M.; JACKSON, T. A. Trace elements in water, sediments, porewater, and biota polluted by tailings from an abandoned gold mine in British Columbia, Canada. *Journll of Grochrmical Exploration*, v. 52, p. 75- 34, 1995.
- BALESTRI, Máira Renata Dias. Avaliação da contaminação de *Poecilia reticulata* e *Hypostomus ancistroides* por elementos-traço na bacia do Ribeirão Cafezal (Município de Rolândia – PR). 2015. 37f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana e Londrina. Londrina, 2015.
- BAIRD, C.; CANN, M. *Química ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARBOSA, B.C. *Uso de Vespas Sociais (Vespidae: Polistinae) como Bioindicador de Qualidade Ambiental de Fragmento Urbano de Mata Atlântica*. Rio de Janeiro: Nelson de Azevedo Branco, 2013.
- BARROS, M. V. F.; ARCHELA, R. S.; BARROS, O. N. F.; THÉRY, H.; MELLO, N. A.; GRATÃO, H. B. *Cursos e (per) curso das águas*. Atlas Ambiental da Cidade de Londrina, 2008. Disponível em: <
<http://www.uel.br/revistas/atlasambiental/NATURAL/CURSODASAGUAS.htm>>
Acesso em 01 jun. de 2015.

BARROSO, L.V. 1989. Diagnóstico Ambiental para a Pesca de Águas Interiores no Estado do Rio de Janeiro. MINTER/IBAMA-RJ/ACUMEP; Rio de Janeiro 177p.

BERNARD, A.; LAUWERYS, R. Cadmium in human population. **Experientia**, v.40, n.2, p. 143-152, 1984

BONATO, K. O.; DELARIVA, R. L.; SILVA, J. C da. Diet and trophic guilds of fish assemblages in two streams with diferente anthropic impacts in the northwest of Paraná, Brazil. *Zoologia*. vol. 29, n. 1, pp. 27-38, 2012.

BOURG, A. C. M. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (eds.) Heavy metals: problems and solutions. New York. Springer Verlag. p. 19-31. 1995.

BRANCO, Samuel Murgel. Poluição: a morte de nossos rios. Rio de Janeiro: Cetesb, 1972.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/414d248047458a7d93f3d73fbc4c6735/DECRETO+N%C2%BA+55.871,+DE+26+DE+MAR%C3%87O+DE+1965.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 28 maio de 2015.

BRASIL. Lei 9.433 de 08 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional dos Recursos Hídricos. Disponível em:<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.htm>. Acesso em: 10 out. 2017.

BOSCOV, M. E. G. Geotecnia Ambiental. Oficina de Textos. São Paulo. 248p. 2008.

BRUNO, A. P. S. Concentração de Metais Pesados e Elementos-Traço em dois trechos da planície de inundação do baixo curso Rio Jaboatão. Pernambuco, Brasil. Recife, PE. 66f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

BUSS, D.F.; BAPTISTA, D.F.; NESSIMIAN, J.L. Conceptual basis for the application of biomonitoring on stream water quality programs. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, 2003.

CARDONE, I. B.; LIMA-JUNIOR, S. E.; GOITEIN, R. Diet and capture of *Hypostomus strigaticeps* (Siluriformes, Loricariidae) in a small brazilian stream: relationship with limnological aspects. *Brazilian Journal of Biology*. [online]. 2006, vol. 66, n. 1a, pp. 25-33.

CARVALHO, Benjamin de Araújo. *Ecologia e Poluição*. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1975.

CAMARGO, Marina M. P.; MARTINEZ, Cláudia B. R. Biochemical and physiological biomarkers in *Prochilodus lineatus* submitted to in situ tests in an urban stream in southern Brazil. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. v.21, p. 61-69, 2006.

CASTILHOS, Z. C.; RODRIGUES-FILHO, S.; RODRIGUES, A. P. C.; VILLAS-BÔAS,

R. C. Mercury contamination in fish from gold mining areas in Indonesia and human health risk assessment. *The Science of the Total Environment*, v. 368, p. 320-325, 2006.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. O uso de bioindicadores vegetais no controle da poluição atmosférica. [internet]. Disponível em: . Acesso em: 16 out. 2018.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPÍNDOLA, E. L. G. A. Toxicidade em Ambientes Aquáticos: Discussão e Métodos de Avaliação. *Química Nova*, Vol. 31, Nº 7, 1820 – 1830, 2008.

DAMATO, M.; BARBIERI, E. Estudos da toxicidade aguda e alterações metabólicas provocadas pela exposição do cádmio sobre o peixe *Hyphessobrycon callistus* utilizado como indicador de saúde ambiental. *O Mundo da Saúde*. São Paulo, 2012, vol. 36, n. 4, pp. 574-581.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: SPI, 2001.

FERREIRA, R. L.; OLIVATI, F. N. A utilização de bioindicadores como instrumento de perícia ambiental. *Meio Ambiente e Sustentabilidade*, v. 5, n. 3, 2014. Disponível em:

<https://www.uninter.com/cadernosuninter/index.php/meioAmbiente/article/view/460/386>. Acesso em 16 out. .2018.

Freitas, C.E.C. & Siqueira-Souza, F.K.S. 2009. O uso de peixes como bioindicador ambiental em áreas de várzea da bacia Amazônica. *Revista Agrogeoambiental*. V1: 39-45.

GAMBAROTTO, B. L. Proposta de índice de integridade ambiental aplicado a riachos de mata atlântica e aplicação de teste de validação com parâmetros da assembleia de peixes. 2014. 110 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014.

GUIMARÃES, E. P. C. Avaliação da Disponibilidade e Toxicidade de Metais no Rio Ribeira de Iguape: Comparação entre Dois Períodos Pluviométricos. 2012. 93p. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

GRAÇA, W. J.; PAVANELLI, C. S. Peixes da planície de inundação do alto rio Paraná e áreas adjacentes. Maringá: EDUEM, 2007.

HANKANSON, L.; JANSSON, M. Principles of lake sedimentology. Berlin. SpringerVerlag. Heidelberg. 316p. 1983.

HERMOSO, Virgilio; CLAVERO, Miguel; BLANCO-GARRIDO, Francisco; PRENDA, José. Assessing the ecological status in species-poor systems: a fish-based index for Mediterranean Rivers (Guadiana River, SW Spain). *Ecological Indicators*. v.10, n.6, p. 1152-116, 2010.

HEDOUIN, L., METIAN, M., TEYSSIE, J. L., FOWLER, S. W., FICHEZ, R., WARNAU,

M., 2006. Allometric relationships in the bioconcentration of heavy metals by the edible tropical clam *Gafrarium tumidum*. *Science of the Total Environment*, 366 (1): 154-163

INEA- Instituto Estadual do Meio Ambiente-RJ. Qualidade da água. S/D. Disponível em: . Acesso em: 28 out. 2018

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. Heavy metals – a meaningless term?. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* v.74 (5), p.793- 807. 2002.

ISTOMIN, A.V.; IUDINA, T.V.; NIKOLAEVA, N.I.; KHAMIDULIN, R.S.; AGMINA, R.S. Ilygienic aspects of safe use of agrochemicals. **Vopr Pitan**, v.68, n.4, p.41-44, 1999.

Klaassen, C.D.; Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons; Sixth Edition; McGraw-Hill; 812-837; USA; 2001;

Klaassen, C.D.; Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons; Fifth Edition; McGraw-Hill; 91-109; 691-696; 699-712; USA; 1996

KEHRIG, H. A., MALM, O., PALERMO, E. F. A., SEIXAS, T. G., BAËTA, A. P., MOREIRA, I., 2011. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara, Rio de Janeiro. *Química Nova*, 34 (3) 377-384H

KUWABARA, D.Y. Poluição das Águas. 1982. 135 p. Monografia (Especialização em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 1982.

LABARRÈRE, R. C.; MENEZES, B. D.; MELO, M. M. Avaliação do teores de zinco em brânquias, carcaça, fígado e musculatura de diferentes espécies de peixes capturados no Rio São Francisco (MG, Brasil). *Geonomos*. v. 20. 2012. Disponível em: Acesso em 28 maio 2015.

LEMONS, G. D. et al. Bioindicadores. UFJF- Universidade Federal de Juiz de Fora. p 1- 29, 2010.

LINS, J. A. P. N.; KIRSCHNIK, P. G.; QUEIROZ, V. S.; CIRIO, S. M. Uso de peixes como biomarcadores para monitoramento ambiental aquático. *Rev. Acad. Ciênc. Agrár. Ambient.* Curitiba, v. 8. n. 4. 2010.

MAGURRAN, A. E. Medindo a diversidade biológica. Curitiba: Ed. da UFPR, 2013.

MARTINS, L. M. P. Valores de Referência para Metais Potencialmente Tóxicos em Sedimentos e em Moluscos Filtradores no Rio Ribeira de Iguape. Tese de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Minatti-Ferreira D D, B. A C (2006) Adequação de um protocolo de avaliação rápida de integridade ambiental para ecossistemas de rios e riachos: aspectos físicos. *Health and Environmental Journal*, v 7, n.1, pp 39-47, 2006.

- MOISEENKO, T. I.; KUDRYAVTSEVA, L. P. Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. *Environmental Pollution*, v. 114, p. 285-297, 2001.
- MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V. Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul river and estuary, RJ. Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. New York. Springer-Verlag. v.63. p 682-690, 1999.
- MOREIRA, J. C. Threats by heavy metals: human and environmental contamination in Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 188, Suppl. 1, p. 61-71, 1996.
- MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. Heavy metals in natural waters. First Edition. New York. Springer Verlag. 267p. 1984.
- NOGUEIROL, R. C. Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn. Tese de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- OLIVEIRA, D.C.; BENNEMANN, Sirlei Terezinha. Ictiofauna, recursos alimentares e relações com as interferências antrópicas em um riacho urbano no sul do Brasil. *Biota Neotropica*. v.5, n.1, p. 1-13, 2005.
- PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. *Tchê-Química*, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006.
- PAZ, A.; MORENO, P.; ROCHA, L.; CALLISTO, M. Efetividade de áreas protegidas na conservação da qualidade das águas e biodiversidade aquática em sub-bacias de referência no rio das Velhas (MG). *Neotropical Biology and Conservation*, v.3, n.3, p.149-158, set. a dez. 2008.
- PEREIRA NETO, Osvaldo C. Técnicas de geoprocessamento aplicadas ao estudo da adequação do uso do solo em bacias hidrográficas. 1994. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto). INPE, São José dos Campos.
- PERERA, P. A. C. T.; KODITHUWAKKU, S. P.; SUNDARABARATHY, T. V.; EDIRISINGHE, U. Bioaccumulation of cadmium in freshwater fish: na environmental perspective. *Insight Ecology*. v. 4, 2015. pp. 01-12
- PONTES, C. A. A.; SCHRAMM, F. R. Bioética da proteção e papel do Estado: problemas morais no acesso desigual à água potável. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 5, p. 1319-1327, 2004.
- RAND, G.M. PETROCELLI, S.R. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Washington: G.M. Rand &; S.R. Petrocelli eds. 1985, 665p.
- REPULA, C. M. M.; CAMPOS, B. K.; GANZAROLLI, E. M.; LOPES, M. C.; QUINAIA, S. P. Biomonitoramento de Cr e Pb em peixes de água doce. *Quim. Nova* [online]. 2012, vol. 35, n. 5, pp. 905-909.
- RUBINGER, C. F. Seleção de métodos biológicos para avaliação toxicológica de efluentes industriais. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio

Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2009.

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, Elsevier Science, 52. p. 5-23. 1995.

SALOMONS, W ;FÖRSTNER, U.; MADER, P. Heavy Metals: problems and solutions. Berlin: Springer-Verlag, 1995.

SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Berlin. Springer-Verlag. Heidelberg. p.87-100. 1995.

SANTOS, A. R.; MELO, G. Jr.; GUIMARÃES, J. E. A. S. Concentração de metais pesados em frações granulométricas de sedimentos de fundo do rio Pitimbu, Região Sul da Grande Natal (RN); implicações para levantamentos ambientais. *Revista de Geologia*, v. 15, p. 01-08. 2002.

SEYLER, P. T.; BOAVENTURA, G. R.. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hydrological Processes*, v. 17, p. 1345–1361, 2003

SCHMITT, C. J.; BRUMBAUGH, W. G.; MAY, T. W. Accumulation of metals in fish from lead–zinc mining areas of southeastern Missouri, USA. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 67, p. 14-30, 2007.

SHI, B.; ALLEN, H. E.; GRASSI, M. T.; HUIZHONG, M. Modeling copper partitioning in surface waters. *Water Resource*. v. 32. p. 3756-3764. 1998.

SILVA, J. A. da. Tendência do Novo Rural na Bacia do Ribeirão Cafezal. Londrina, PR. 116f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, 2006.

SOARES, M.R. Coeficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Piracicaba, 2004. 202 p.

SQUIZZATO, R. Análise do uso e ocupação do solo da Bacia do Ribeirão Cambé (Londrina-PR) e sua relação com a estrutura da assembleia de peixes. (Graduação em Engenharia Ambiental) – Bacharelado em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

TOGORO, E. S. Qualidade da água e integridade biótica: estudo de caso num trecho fluminense do rio Paraíba do Sul. 2006. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

TOMITA, R. Y. Toxicologia em ambientes aquáticos. *O Biológico*. v.64, n.2, p.135-142, 2002

TOMAZELLI, A. C. Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo. 2003. Tese de Doutorado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

TORREZANI, N. C. Assessment of lead (Pb) presence in fish species associated with the environmental quality of Cambé Stream Basin (Londrina/PR). 2015. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina e Apucarana. Londrina, 2015.

VALÉRIO, S. B.; SUAREZ, Y. R.; LIMA-JUNIOR, S. E. Aspectos da biologia populacional de *Poecilia reticulata* (Peters, 1859) (Cyprinodontiformes, Poeciliidae) no riacho Paragem, Dourados – MS. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Centro Integrado de Análise e Monitoramento Ambiental, Laboratório de Ecologia. Disponível em: <

http://www.academia.edu/7871555/Aspectos_da_Biologia_populacional_de_Poecilia_reticulata_Peters_1859_Cyprinodontiformes_Poecilidade_no_Riacho_Paragem_Dourados_-_MS>. Acesso em: 13 jun. 2015.

Vergilioa C.S., Moreira R.V., Carvalho b C.E.V., Meloa E.J.T. Evolution of cadmium effects in the testis and sperm of the tropical fish *Gymnotus carapo*. *Tissue and Cell*, Rio de Janeiro, 2015.

WINKALER, E.U.; SILVA, A. G.; GALINDO, H. C.; MARTINEZ, C.B.R. Biomarcadores histológicos e fisiológicos para o monitoramento da saúde de peixes de ribeirões de Londrina, Estado do Paraná. *Acta Scientiarum*. v.23, p. 507-514, 2001.

ZAGATTO, P. A. BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações*. São Carlos: RiMa, 2006.