

## DETERMINAÇÃO DE METAIS E PESTICIDAS, E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FITOGENOTÓXICO DOS RESÍDUOS GERADOS PELA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DO MUNICÍPIO DE LUÍS EDUARDO MAGALHÃES-BA

Aurizângela O. de Souza<sup>1</sup>; Dannuza D. Cavalcante<sup>2</sup>; Jeinnie dos Santos<sup>3</sup>; Marcos F. de S. Sabel<sup>4</sup>; Priscila L. Fernandes<sup>5</sup>; Riquelma S. de Souza<sup>6</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal do Oeste da Bahia, aurizangela.sousa@ufob.edu.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Oeste da Bahia, dannuza.cavalcante@ufob.edu.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Oeste da Bahia, jeinnie.s2152@ufob.edu.br

<sup>4</sup>Universidade Federal do Oeste da Bahia, marcossabel@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal do Oeste da Bahia, priscilaalopes@hotmail.com

<sup>6</sup>Universidade Federal do Oeste da Bahia, riquelma.s3610@ufob.edu.br

**Palavras-Chave:** Metais, pesticidas, genotoxicidade

### Introdução

Os efluentes e o lodo de esgoto são resíduos gerados durante o processo de tratamento do esgoto. Se tratados e descartados da forma correta, por exemplo, os lodos produzidos podem ser utilizados na agricultura, por ser uma fonte de matéria orgânica. Entretanto, caso não haja um manejo adequado, sua composição pode conter teores de metais potencialmente tóxicos, que podem contaminar e afetar os solos, águas, plantas e animais.

Vale destacar que os metais potencialmente tóxicos são bioacumulativos e persistentes (Furtado, 2007). Assim, mesmo em concentrações baixas é necessário manter os cuidados, pois podem acumular-se no organismo e causar efeitos adversos a longo prazo. Tais como: fraqueza, paralisia, náuseas, danos aos rins, pulmões, fígado, sistemas cardiovascular e nervoso, e o aumento do risco de alguns tipos de câncer.

Outro detalhe importante é o fato de que a toxicidade depende do nível, tempo e intensidade de exposição. Assim, a acumulação também ocorre no meio ambiente, quando esses metais atingem as matrizes ambientais através do descarte incorreto dos efluentes e lodos produzidos nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Podendo contaminar as águas subterrâneas, os solos e conseqüentemente, plantas, animais e o organismo humano. Dessa forma, a questão ambiental tem se tornado de grande relevância e assunto para debate (Beltrame *et al.*, 2016).

Ainda nesse contexto, os pesticidas são usados na prevenção, controle ou eliminação de pragas que são prejudiciais à agricultura ou pecuária (Ribeiro *et al.*, 2018). A região do oeste baiano tem como principal atividade o agronegócio, que é um setor bastante importante para a economia nacional e que faz o uso de defensivos agrícolas (Hertz *et al.*, 2017). Desse modo, torna-se relevante a determinação de resíduos de pesticidas nas amostras advindas do processo de tratamento de esgoto.

Por fim, percebe-se a importância de observar os teores de metais e pesticidas encontrados, comparar com as legislações vigentes e associá-los à região oeste da Bahia, localidade da ETE em que os efluentes analisados foram coletados.

Dessa maneira, é importante a realização de um levantamento de trabalhos voltados para as análises químicas, físicas e biológicas dos resíduos gerados no processo de tratamento e sobre a toxicidade que os metais e pesticidas podem vir a causar para a saúde humana e para o meio ambiente, visando contribuir com a disseminação do conhecimento e de novos estudos na área, apontando estudos em diferentes regiões e as principais técnicas analíticas adotadas.

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo realizar a caracterização química e avaliar o efeito fitogenotóxico do efluente e lodo de esgoto gerados na ETE, localizada no

município de Luís Eduardo Magalhães – BA, visando o aproveitamento seguro dos resíduos. Sendo assim, foram determinados os níveis de metais e de resíduos de pesticidas. Os valores encontrados foram comparados com os estabelecidos pelas portarias do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e por fim, a avaliação do potencial fitogenotóxico das amostras provenientes da ETE, por meio do teste *Allium cepa*.

A caracterização fitogenotóxica é de suma importância, uma vez que busca entender os impactos que agentes biológicos, físicos ou químicos podem exercer sobre o material genético das plantas, através da exposição a algumas substâncias por meio de bioensaios. Com a verificação de danos cromossômicos, alterações no DNA e mutações gênicas, esse tipo de caracterização é utilizado para a avaliação do impacto ambiental (Valente *et al.*, 2017).

## Material e Métodos

As coletas ocorreram na ETE-LEM em fev., mar., abr., maio, set. e out. de 2023. Sendo coletadas amostras de lodos pastoso e seco e a saída da lagoa de tratamento, armazenadas em refrigerador até o preparo e análise.

Para a determinar metais, as amostras foram digeridos em bloco digestor. Para os lodos pastosos foram pesadas 0,5 g e adicionados 3 mL de HNO<sub>3</sub>, com digestão de 80-130 °C. Ao longo do processo foram adicionados 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo realizada em 1h20. Para as amostras líquidas usou-se 5 mL das amostras e 3 mL de HNO<sub>3</sub>, com digestão a 80-130 °C, por 50 minutos, e foi adicionado 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ao fim, os tubos foram resfriados, as amostras transferidas para tubos *falcon*s e avolumados até 10 mL. As análises foram feitas em um MP-AES.

Para os resíduos de pesticidas, as amostras de efluente passaram por extração líquido-líquido e suspensão, com uma solução de hexano:tolueno (7:3) como solvente. 15 mL de cada amostra foram filtradas, e adicionados 750 µL da solução de hexano:tolueno. Após agitação magnética por 30 minutos, o sobrenadante foi coletado e transferido para um frasco âmbar, onde foi seco usando um sonicador. Após a secagem completa, as amostras foram ressuspensas em 200 µL de hexano:tolueno e analisadas em GC-MS, seguindo o método de Nakamura (2019).

A fitogenotoxicidade foi avaliada com sementes de cebola (*Allium cepa*), por meio do teste de germinação e genotoxicidade. As amostras de efluente foram agrupadas em *pools* (1:1): fev. e mar. (1), abr. e maio (2) e set. e out. (3). O lodo seco foi macerado e misturado com água destilada (62,5 g/250 mL), agitado por 30 minutos e depois, mantida em repouso por 1h. O elutriado (sobrenadante) foi coletado e reservado.

O teste de germinação foi realizado em quadruplicata. A amostra do efluente não foi diluído. Porém, o elutriado foi testado nas concentrações de 100%, 75%, 50% e 25%, utilizando água deionizada, assim como o tratamento controle. 100 sementes foram distribuídas sobre quatro folhas de papel Germitest umedecidas com as amostras testes do efluente e elutriado. O sistema foi fechado na placa de Petri e mantido em incubadora tipo B.O.D. a 20°C.

Os ensaios duraram 12 dias, com contagens de sementes germinadas ao 6º e ao 12º dias. Mediu-se os comprimentos da parte aérea e radícula de 10 plântulas em cada repetição. As radículas restantes foram armazenadas, sob refrigeração, em C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 70%.

Para análise genotóxica, as raízes foram lavadas e deixadas em um béquer com água deionizada por 5 minutos, processo que se repetiu mais uma vez. Posteriormente, passaram por hidrólise com HCl (1M) a 60 °C por 8 minutos. Seguidas por uma imersão em CH<sub>3</sub>COOH 45%. A região meristemática das radículas tratadas foi excisada e dissecada coradas com carmim acético a 1%. As lâminas foram analisadas ao microscópio (400x e 1000x) para a detecção de aberrações cromossômicas, em 5.000 células por amostra. Os dados foram submetidos ao teste de análise de variância ANOVA, com  $\alpha = 0,05$ , no Excel.

## Resultados e Discussão

**Tabela 1** - Concentrações das amostras líquidas e os VMPs



Analito	Fevereiro [ ] (mg/L)	Março [ ] (mg/L)	Abril [ ] (mg/L)	Maió [ ] (mg/L)	Setembro [ ] (mg/L)	Outubro [ ] (mg/L)	VMP [ ] (mg/L)
<b>Ba</b>	0,012±0,0037	0,018±0,0019	0,009±0,003	0,014±0,0056	0,118±0,0008	0,012±0,118	<b>5,0</b>
<b>Cd</b>	0,684±0,1992	0,821±0,113	0,681±0,868	0,876±0,168	0,767±0,1264	0,845±0,2105	<b>0,2</b>
<b>Pb</b>	0,028±0,0092	ND	0,025±0,0009	ND	0,019±0,0033	0,011±0,0022	<b>0,5</b>
<b>Cu</b>	0,005±0,0001	0,006±0,0022	0,003±0,0011	0,003±0,0008	0,003±0,001	0,003±0,0002	<b>1,0</b>
<b>Fe</b>	0,176±0,0481	0,208±0,0539	0,199±0,0165	0,27±0,0699	0,239±0,0384	0,231±0,0708	<b>15,0</b>
<b>Mo</b>	ND	ND	ND	ND	ND	0,0008±0,0002	<b>NP</b>
<b>Mn</b>	0,011±0,0037	0,022±0,0022	0,013±0,0037	0,020±0,0052	0,028±0,0042	0,028±0,004	<b>1,0</b>
<b>Ni</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<b>2,0</b>
<b>Zn</b>	0,023±0,0052	0,02±0,0013	0,023±0,0037	0,042±0,0033	0,037±0,0039	0,026±0,0044	<b>5,0</b>

NP: não previsto na legislação.  
Fonte: Autora, 2024.

Dos metais analisados, o Ni não foi quantificado. Enquanto que o Mo foi quantificado em apenas uma amostra líquida, a de out. Dos elementos analisados, apenas o Mo não está previsto na resolução. Os valores do Ba, Pb, Cu, Fe, Mn foram quantificados e estão dentro do previsto pela Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do CONAMA.

O Cd foi o único elemento a ultrapassar o limite. Se trata de um metal potencialmente tóxico e classificado como cancerígeno, uma vez que é prejudicial à saúde humana, animais e plantas.

A presença do Cd nos efluentes pode ser explicada através de algumas atividades industriais. Porém, a maior contribuição para a ocorrência do Cd é o descarte incorreto de materiais como baterias e eletrônicos contendo o elemento metálico. O que tem se tornado uma preocupação, por conta do descarte, persistência ambiental, concentração e bioacumulação dos componentes. A contaminação pode ocorrer através do vazamento do fluido tóxico da bateria, se acumulando na natureza e contaminando o solo (Barandas, 2007).

Na tabela 2 observa-se as concentrações das amostras pastosas e os VMPs. É possível notar que todos os valores encontrados estão de acordo com o determinado, além do Fe e Mn que se tratam de elementos que não estão previstos na legislação do CONAMA. Corroborando com trabalhos encontrados na literatura.

**Tabela 2** - Concentrações das amostras pastosas e os VMPs

Analito	Fevereiro [ ] (mg/kg)	Março [ ] (mg/kg)	Abril [ ] (mg/kg)	Setembro [ ] (mg/kg)	Outubro [ ] (mg/kg)	VMP [ ] (mg/kg)
<b>Ba</b>	0,01±0,0002	0,002±0,0005	0,0015±0,0001	0,001±0,0001	0,0004±0,0001	<b>1300</b>

<b>Cd</b>	0,0132±0,0047	0,0137±0,005	0,0134±0,003	0,0319±0,0055	0,0342±0,0026	<b>39</b>
<b>Pb</b>	0,0005±0,0001	0,0019±0,0002	0,001±0,0004	0,0011±0,0011	0,0009±0,0002	<b>300</b>
<b>Cu</b>	0,0008±0,0002	0,0033±0,0004	0,0022±0,0004	0,0019±0,0002	0,0006±0,0001	<b>1500</b>
<b>Fe</b>	0,0427±0,008	0,2491±0,1465	0,1555±0,057	0,1119±0,0094	0,0413±0,0001	<b>NP</b>
<b>Mo</b>	ND	ND	0,0002±0,0002	0,0003±0,0003	ND	<b>50</b>
<b>Mn</b>	0,0005±0,0002	0,0015±0,0006	0,0011±0,0003	0,0014±0,0003	0,0007±0,0002	<b>NP</b>
<b>Ni</b>	0,0005±0,0002	0,0009±0,0003	0,0007±0,0001	0,0007±0,0002	0,0006±0,0002	<b>420</b>
<b>Zn</b>	0,0032±0,0005	0,0088±0,0007	0,0062±0,0017	0,0065±0,0023	0,0025±0,0008	<b>2800</b>

NP: não previsto na legislação.

Fonte: Autora, 2024.

**Tabela 3 - Resultados da determinação de resíduos de pesticidas**

<b>Pesticidas</b>	<b>Abril</b>	<b>Mai</b>	<b>Outubro</b>	<b>LQ (ug L-1)</b>
<i>Methyl parathion</i>	ND	24,09	ND	0,03
<i>Heptachlor epoxide</i>	0,93	ND	1,13	0,053

Fonte: Autora, 2024.

O MP é um composto organofosforado e inseticida, podendo causar intoxicação e até morte (Cequinel e Rodrigo, 2018). É utilizado para matar insetos em plantações e é geralmente pulverizado. Porém, quando aplicado pode atingir espécies não alvos, causando desequilíbrio no ecossistema (Barbosa, 2016). Quando exposto a essa substância, ela entra no sangue e através da corrente sanguínea pode atingir órgãos como fígado e cérebro, interferindo no funcionamento dos nervos e do cérebro. Altos níveis de exposição podem causar ainda: tontura, confusão, dor de cabeça, perda da consciência, morte, dificuldade em respirar, vômito, diarreia, tremor, visão turva e sudorese (ATSDR, 2001). O MP se tornou proibido no Brasil, por se enquadrar em critérios proibitivos, como ser mutagênico, possuir indícios de causar distúrbios hormonais e causar danos ao sistema reprodutor (ANVISA, 2016).

O *Heptachlor epoxide* é um praguicida da classe dos ciclodienos originados a partir de vários hidrocarbonetos cíclicos clorados. Utilizado para controlar formigas, vermes, cupins, gorgulhos e vermes. A exposição à pele pode causar irritação dérmica, a ingestão de alimentos contaminados pode atingir o fígado e desenvolvimento dos sistemas nervoso e imunológico em animais. As intoxicações graves podem causar convulsões, podendo aparecer até 48h da exposição e persistir por vários dias (ATSDR, 2007). O heptachloro foi classificado como um possível cancerígeno humano (IARC, 2001).

Visto isso, as concentrações de resíduos de pesticidas encontradas nas amostras analisadas provavelmente estão relacionadas às atividades econômicas da cidade de Luís Eduardo Magalhães. Uma vez que se trata de uma cidade em que sua economia gira em torno do agronegócio, tendo grande influência na produção agrícola da região oeste da Bahia.

A porcentagem de germinação das sementes de *Allium cepa* foi avaliada a partir da contagem do número total de sementes germinadas após seis (germinação inicial) e doze dias de exposição à amostra do efluente.

**Tabela 4 - Porcentagem de germinação (%)**

<b>Tratamentos</b>	<b>Germinação inicial</b>	<b>Germinação final</b>
<b>Controle</b>	70,25	90,00
<b>Amostra 1</b>	69,25	87,75
<b>Amostra 2</b>	80,50	94,50
<b>Amostra 3</b>	83,50	91,25
<b>Valor p</b>	0,26	0,31

Fonte: Autora, 2024.

A exposição ao elutriato promoveu alteração da porcentagem de germinação das sementes de *Allium cepa*. Quanto às concentrações, houve um decréscimo na taxa de germinação com o aumento da concentração do elutriato testada, para os dois momentos de contagem. Essa inibição pode ser explicada, possivelmente, pela existência de compostos inibidores do desenvolvimento embrionário.

**Tabela 5 - Porcentagem de germinação (%)**

<b>Tratamentos</b>	<b>Germinação inicial</b>	<b>Germinação final</b>
<b>Controle</b>	70,25	90,00
<b>25%</b>	68,80	85,00
<b>50%</b>	73,00	79,75
<b>75%</b>	73,30	80,25
<b>100%</b>	64,30	75,75
<b>Valor p</b>	0,55	0,02

Fonte: Autora, 2024.

Em relação a genotoxicidade foram observadas algumas aberrações cromossômicas: aderência cromossômica, anáfase com ponte, desbalanço de fuso, mais de dois nucléolos, metáfase irregular, micronúcleos, quebra cromossômica e telófase com atraso. Os resultados da contagem após a exposição ao tratamento com amostras do efluente e do elutriato sugerem elevado potencial genotóxico para as amostras analisadas.

O teste *Allium cepa* se mostra importante metodologia para verificação de possíveis agentes mutagênicos, que causam danos ao DNA, como por exemplo, na identificação de classes de poluentes ambientais - metais, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos, corantes, produtos desinfetantes, amostras complexas e outros.

Em relação aos metais, o Cd pode estar associado às aberrações cromossômicas. Quando administradas doses de Cd em animais, observa-se tumores em múltiplos órgãos e a incidência de câncer de pulmão em organismo humano.

Na literatura existem trabalhos que analisam os efeitos dos pesticidas em bioensaios. Os danos causados pela presença de pesticidas nem sempre vão ser explicados por uma molécula específica, pois existem outros componentes não identificados pelo GC-MS que são associados aos compostos.

## **Conclusões**

Os métodos utilizados se mostraram eficientes e eficazes na caracterização química e biológica. Uma vez que foram usadas técnicas com diversas vantagens, como: análises rápidas, requer pequeno volume das amostras, sensível, precisa e com alta aplicabilidade, podendo ser

utilizada em diversos tipos de amostras, baixo custo operacional, robusta, confiável, alto desempenho, viável, prática e simples.

Diante dos resultados expostos no presente trabalho é possível concluir que os efluentes e o lodo seco utilizado estão dentro dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA. Visto que nas amostras do lodo todos os metais estavam de acordo com a legislação, enquanto que nas amostras líquidas apenas o Cd estava acima do permitido. Que pode ser explicado pelas atividades industriais e principalmente, por descartes incorretos de materiais contendo o metal supracitado.

No que diz respeito aos pesticidas, foram encontrados resíduos do *methyl paration* na amostra referente ao mês de maio e o *heptachlor epoxide* na amostra dos meses de abril e outubro. Produtos estes que são usados no controle de insetos e em diversos tipos de cultura, tais como: algodão, milho, soja, trigo, arroz e outros.

Já no teste de germinação foi possível observar diminuição no índice germinativo com o aumento da concentração do elutriado, possivelmente por conta da presença de compostos inibidores não quantificados neste estudo. Em relação à avaliação de genotoxicidade foi possível observar elevação do número de aberrações cromossômicas. Associadas, essas informações indicam o efeito fitogenotóxico das amostras de efluentes e elutriado.

Quanto ao aproveitamento dos resíduos da ETE-LEM, considerando os dados coletados com as amostras avaliadas, sugere-se que, caso seja empregado, deve-se observar os efeitos da exposição do sistema a longo prazo, uma vez que, a exposição de 12 dias promoveu danos nucleares e cromossômicos nas células, além do efeito fitotóxico sobre o sistema.

## Agradecimentos

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Empresa Baiana de Águas e Saneamentos S.A. (EMBASA).

## Referências

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Heptachlor and Heptachlor Epoxide**. U.S. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007.

BARANDAS, A. P. M. G. *et al.* Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP). **Química Nova**, v. 30, p. 712-717, 2007.

BARBOSA, B. C. A. **Microdegradação de metil paration e atrazina em matriz aquosa sintética utilizando *Aspergillus niger* na 400**. Tese (doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

BELTRAME, T. F. *et al.* Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, p. 283-294, 2016.

CEQUINEL, J. C.; RODRIGO, L. C. P. Intoxicações agudas por agrotóxicos: Atendimento inicial do paciente intoxicado. **Paraná: Governo do Estado do Paraná**, 2018.

FURTADO, J. G. C. **Estudos de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: correlações e níveis background**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, 2007.

HERTZ, T. R. *et al.* A importância do agronegócio no Brasil: uma revisão de literatura. **13º ENCITEC**, 2017.

IARC. **Some thyrotropic agents**. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs. 2001.

NAKAMURA, T. C. **Desenvolvimento de método analítico para determinação simultânea de trinta e seis pesticidas de diferentes classes químicas em água de coco (*Cocos nucifera* Linn) in natura utilizando-se CG-EM**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Oeste da Bahia, 2019.

RESOLUÇÃO CONAMA 430/2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio**



63º Congresso Brasileiro de Química  
05 a 08 de novembro de 2024  
Salvador - BA

**Ambiente-CONAMA.** Disponível em:

<<https://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-430-2011.pdf>>. Acesso em: 07 de nov. 2023.

RIBEIRO, M. L. *et al.* Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente. **HOLOS environment**, v. 8, n. 1, p. 53-71, 2008.

VALENTE, D. *et al.* Utilização de biomarcadores de genotoxicidade e expressão gênica na avaliação de trabalhadores de postos de combustíveis expostos a vapores de gasolina. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, n. suppl 1, p. e2s, 2017.