



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO COM HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

SAMUEL LUCAS SANTOS MEDEIROS

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTO DO AÇUDE SANTO
ANASTÁCIO, FORTALEZA-CE.

FORTALEZA

2017

SAMUEL LUCAS SANTOS MEDEIROS

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTO DO AÇUDE SANTO
ANASTÁCIO, FORTALEZA-CE.**

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof^ª. Dra. Helena Becker.

Orientadora Profissional: Ms. Francimeyre Freire Avelino

FORTALEZA

2017

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

- M44a Medeiros, Samuel Lucas Santos.
Avaliação da toxicidade da água e sedimento do açude Santo Anastácio / Samuel Lucas Santos
Medeiros. – 2017.
48 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Helena Becker.
Coorientação: Me. Francimeyre Freire Avelino.
1. Fitotoxicidade. 2. Metais. 3. Sedimento. I. Título.

CDD 540

SAMUEL LUCAS SANTOS MEDEIROS

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTO DO AÇUDE SANTO
ANASTÁCIO, FORTALEZA-CE.**

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Helena Becker. (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Ms. Maria do Socorro Pinheiro da Silva
Instituto Federal Do Ceará (IFCE)

Ms. Maria Nataniela da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho aos meus pais, Cilene e Cícero, ao meu irmão Pedro e à minha namorada Thaís Andrade.

AGRADECIMENTOS

À ASTEF, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À Prof. Dr. Helena Becker, pela excelente orientação e por sua paciência infinita.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Ms. Maria do Socorro Pinheiro da Silva e Ms. Maria Nataniela da Silva, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

A meus pais Cícero e Cilene ao meu irmão Pedro e minha namorada Thaís, pelo amor, incentivo e conselhos que me deram durante o período de graduação.

Aos colegas da turma 2014.1 da graduação, pelos incentivos e pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

“Life found a way”, Dr. Ian Malcolm.

RESUMO

A geração de resíduos tóxicos geralmente tem como destino os corpos d'água e, na sua grande maioria, vão se depositar nos sedimentos. As concentrações de contaminantes no sedimento podem ser várias vezes maiores do que na coluna d'água. Na avaliação dos efeitos de substâncias químicas, em amostras de água e sedimentos os ensaios de toxicidade se mostram de suma importância. Neste trabalho foram feitas coletas de água e de sedimento em três pontos do Açude Santo Anastácio (ASA), reservatório de pequeno porte localizado, em maior parte, dentro dos limites da Universidade Federal do Ceará. Os parâmetros analisados foram pH, nitrogênio total, fósforo total, nitrato, nitrito, ortofosfatos, nitrogênio amoniacal e clorofila na água, segundo APHA (2012). Os metais analisados nos sedimentos foram Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, segundo USEPA (2007) e o teor da matéria orgânica (MO) foi realizado segundo EMBRAPA (1992). O monitoramento biológico e a avaliação dos fatores de estresse que atingem os organismos, populações e comunidades são componentes essenciais na avaliação e no prognóstico das respostas desses organismos aos efeitos de alterações físicas, químicas e biológicas. Nesse intuito, foram feitos testes fitotoxicológicos utilizando como organismo teste sementes de *Lactuca Sativa*, e como parâmetro de avaliação estudou-se a taxa de germinação e o crescimento médio das raízes. As águas do açude apresentaram elevada quantidade de nutrientes, confirmando o já observado em estudos anteriores, o elevado grau de trofia do mesmo. As concentrações de metais nos sedimentos evidenciam um nível elevado de contaminação, caracterizando esse sedimento como possivelmente tóxico a biota, para os metais Cr e Cu e acima do limiar, no qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota, para o Ni, Pb e Zn, segundo CONAMA 454/2012, principalmente no ponto onde o sedimento foi caracterizado como orgânico. Nos testes fitotoxicológicos realizados foram observados influência de efeitos deletérios nas amostras de sedimento, que se expressaram na forma de retardo no crescimento das raízes nos sedimentos.

Palavras-chave: Fitotoxicidade; Metais; Sedimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Semente de <i>L.sativa</i> germinada e sua radícula desenvolvida.....	25
Figura 2 – Açude Santo Anastácio, vista Google Earth©.....	26
Figura 3 – Atividades das comunidades ribeirinhas no Açude Santo Anastácio.....	27
Figura 4 – Fluxograma da análise de metais biodisponíveis.....	28
Figura 5 – Fluxograma da análise de metais pseudo-totais.....	30
Figura 6 – Fluxograma da análise matéria orgânica.....	31
Figura 7 – Figura 7 – Sementes de alface antes e após germinação e medida de comprimento da raiz com paquímetro.....	34
Figura 8 – Sementes de alface antes e após germinação e medida de comprimento da raiz com paquímetro.....	34

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Concentração (mg kg^{-1}) dos metais pseudo-totais em ASA 1.....	37
Gráfico 2 – Concentração (mg kg^{-1}) dos metais biodisponíveis em ASA 1.....	38
Gráfico 3 – Gráficos de crescimento médio das raízes e de grau de germinação das sementes de <i>Lactuca Sativa</i> sob efeito das amostras de água.....	40
Gráfico 4 – Gráficos de crescimento médio das raízes e de grau de germinação das sementes de <i>Lactuca Sativa</i> sob efeito das amostras de sedimento.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Programa de aquecimento em forno micro-ondas para digestão em ácido nítrico.....	29
Tabela 2 – Metodologias analíticas utilizadas nas análises da matriz água.....	32
Tabela 3 – Resultados obtidos na caracterização das amostras da matriz água.....	35
Tabela 4 – Concentrações dos metais pseudo-totais das amostras da matriz sedimento.....	36
Tabela 5 – Concentrações dos metais biodisponíveis das amostras da matriz água....	36
Tabela 6 – Resultados percentuais de matéria orgânica na matriz sedimento.....	38
Tabela 7 – Valores de comprimentos médios e taxa de germinação das sementes na matriz água.	40
Tabela 8 – Valores de comprimentos médios e taxa de germinação das sementes na matriz sedimento.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CV%	Coefficiente de Variação
N Total	Nitrogênio Total
OD	Oxigênio Dissolvido
P Total	Fósforo Total

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
©	Copyright
®	Marca Registrada
CP	Controle Positivo Para Toxicidade
CN	Controle Negativo Para Toxicidade
S _g	Número de Sementes Germinadas por Replicata
S _T	Número de Sementes Totais por Replicata

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	SEDIMENTOS	18
3.1.1	<i>Metais poluentes</i>	18
3.1.2	<i>Metais pseudo-totais e biodisponíveis</i>	20
3.1.3	<i>Matéria orgânica em sedimentos</i>	21
3.2	NUTRIENTES NA MATRIZ ÁGUA	22
3.2.1	<i>Fósforo</i>	22
3.2.2	<i>Nitrogênio</i>	23
3.3	ANÁLISE FITOTOXICOLÓGICA	24
4	ÁREA DE ESTUDO	25
5	MATERIAIS E MÉTODOS	27
5.1	COLETA E PRÉ TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	27
5.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	27
5.3	LIXIVIAÇÃO ÁCIDA PARA METAIS BIODISPONÍVEIS	28
5.4	ABERTURA DAS AMOSTRAS PARA METAIS PSEUDO-TOTAIS	29
5.5	ANÁLISE DE METAIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	30
5.6	MATÉRIA ORGÂNICA NA MATRIZ SEDIMENTO	30
5.7	ANÁLISE DE NUTRIENTES NA MATRIZ ÁGUA	31
5.8	TESTES FITOTOXICOLÓGICOS	32
5.8.1	<i>Procedimentos</i>	32
5.8.2	<i>Aplicação</i>	33
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
6.1	AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL	35
6.2	AMOSTRAS DE SEDIMENTO	36
6.2.1	<i>Metais pseudo-total</i>	36
6.2.2	<i>Metais biodisponíveis</i>	38

6.3	MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS.....	39
6.4	TESTES FITOTOXICOLÓGICOS.....	40
6.4.1	<i>Matriz água.....</i>	40
6.4.2	<i>Matriz sedimento.....</i>	41
7	CONCLUSÃO.....	42
	REFERÊNCIAS	43
	ANEXO A – Curvas de calibração para metais pseudo-totais pelo método de absorção atômica.....	45
	ANEXO B – Curvas de calibração para metais biodisponíveis pelo método de absorção atômica.....	47
	ANEXO C – Dados de germinação e crescimento de raiz da análise de fitotoxicidade nas amostras de água.....	48
	ANEXO D– Dados de germinação e crescimento de raiz da análise de fitotoxicidade nas amostras de sedimento.....	48

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento das atividades industriais e da grande expansão urbana vivenciada nas últimas décadas, o nível de poluição ambiental, hoje, encontra-se alarmante. Assim, o estudo do comportamento de contaminantes no meio ambiente tem se destacado no cenário atual.

O despejo indevido de esgoto e de resíduos no meio ambiente promove a degradação gradual da fauna e da flora de diversos tipos de ecossistemas. Quando despejados em corpos hídricos, esses efluentes industriais e domésticos podem gerar problemas como a contaminação, elevação do efeito da poluição das águas e sedimentos por metais tóxicos.

Como consequência da descarga de esgotos domésticos não tratados e descargas industriais agrícolas, o aumento da eutrofização dos ecossistemas aquáticos continentais ocorre muito rápido. A eutrofização das águas é um impacto de efeito relevante, podendo gerar aumento da toxicidade, sedimentação de rios e lagos e alterações na hidrodinâmica de corpos hídricos (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008).

Os elementos traço, especialmente os chamados “metais pesados” estão entre os poluentes ambientais mais comuns e a sua presença em água e biota indicam a presença de contaminantes naturais ou antropogênicos. As principais fontes de contaminação de metais nos sistemas aquáticos são a erosão de solos e rochas e as atividades antropogênicas, onde os resíduos industriais e urbanos são descarregados em corpos d’água e perturbam o equilíbrio entre metais e sedimento/solos, águas subterrâneas ou superficiais (YU et al., 2001).

Alguns metais, tais como Zn, Fe, Mn, Co, Cu e Mo, são essenciais para os organismos e atuam em processos fisiológicos vitais, enquanto outros como Pb, Hg e Cd não possuem nenhuma função biológica, tornando-se responsáveis por funções adversas as comunidades aquáticas. Porém, os elementos essenciais também podem ser tóxicos, quando em altas concentrações.

A toxicidade desses elementos-traço provém principalmente da sua capacidade de interferir nos processos enzimáticos e da sua pequena mobilidade no organismo, devido aos seus pequenos tamanhos e às cargas que possuem (BONAI et al., 1999). O estudo sobre a composição dos sedimentos de corpos hídricos pode nos informar o estado trófico do ecossistema, sendo esse um indicador de possível contaminação e eutrofização de ambientes lênticos.

A distribuição e o comportamento biogeoquímico dos metais em sedimentos fluviais dependem, diretamente, das propriedades físicas, químicas e mineralógicas desse

compartimento e de suas inter-relações com o substrato aquoso e a biota. Nesse sentido, variações do pH, condutividade elétrica, matéria orgânica, e concentração de oxi-hidróxidos podem afetar, fortemente, a fixação e a disponibilidade de metais no ambiente (DE et al., 2011).

O monitoramento biológico e a avaliação dos fatores de estresse que atingem os organismos, populações e comunidades são componentes essenciais na avaliação e no prognóstico das respostas desses organismos a efeitos de alterações físicas, químicas e biológicas. A presença de certas espécies indicadoras de condições de poluição é um requerimento fundamental nesse monitoramento (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008). Neste sentido, os testes de toxicidade apresentam-se como ferramentas importantes para a compreensão dos efeitos dos contaminantes sobre os compartimentos bióticos, utilizando seres vivos como biosensores (DORNFELD, 2002).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a fitotoxicidade das águas e sedimentos do açude Santo Anastácio (Fortaleza-Ceará) através da implantação de ensaio de toxicidade, bem como a formação de recursos humanos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implantar testes fitotoxicológicos em águas e sedimentos;
- Analisar metais (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) biodisponíveis e pseudo-totais e matéria orgânica nos sedimentos;
- Analisar o pH, condutividade, as concentrações de nutrientes (nitrogênio total, fósforo total, nitrogênio orgânico, fósforo orgânico, ortofosfato, nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal), clorofila, turbidez, sulfetos, dureza e coliformes na água.
- Aplicar a metodologia adotada em amostras provenientes do açude Santo Anastácio (ASA), Fortaleza-CE.
- Avaliar se existe correlação entre toxicidade e as variáveis analisadas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SEDIMENTOS

O sedimento pode ser considerado como resultado da interação de todos os processos que ocorrem no ecossistema lacustre, sendo assim um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais (ESTEVES, 2010).

Os sedimentos aquáticos são constituídos por partículas de diferentes formas, tamanhos e composições químicas, sendo essas transportadas por água, ar ou gelo de pontos de origem em ambientes terrestres. Ao entrar em ambientes aquáticos essas partículas são depositadas no fundo de lagos, rios, represas e oceanos, levando bastantes informações sobre a bacia de drenagem a qual pertencem (OLIVEIRA, 2012).

3.1.1 Metais poluentes

A Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA) tem classificado treze metais como poluentes primordiais: Al, Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag e Zn; e a fonte de conservação e recuperação norte-americana tem listado oito metais, com mobilidade no solo, como tóxicos, sendo: As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se e Ag (OLIVEIRA, 2005).

Dentre os elementos listados acima e outros, fazem parte desse estudo os seguintes metais: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. A seguir, são citadas características desses de alguns dos metais estudados.

- Cádmio (Cd): O cádmio é um elemento metálico com elevado potencial tóxico, sua abundância na crosta terrestre é de 0,16 ppm. Em águas doces, a concentração é de aproximadamente $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Sua ocorrência em água se dá na forma de cátion Cd^{2+} , ligados a ânions simples. Através de seus depósito no solo, o elemento pode ser lixiviado para águas de superfícies ou subterrâneas. O cádmio se acumula em sedimentos de rios e é bioacumulado por organismos aquáticos;
- Cromo (Cr): O cromo é o primeiro elemento no grupo VIB na tabela periódica. Sua abundância na crosta terrestre é de 122 ppm, em solos, varia de 11 a 22 ppm e em águas superficiais não alcança $0,002 \text{ mg L}^{-1}$. O cromo é utilizado na produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos dentre outras coisas. Em águas naturais, o cromo trivalente forma fortes complexos com aminas e é adsorvido por argilas. Ele pode ser encontrado nas formas tri e hexavalente, sendo que a forma trivalente raramente ocorre em águas potáveis. O cromo é um contaminante

inaceitável em abastecimento público de água. A toxicidade de seus compostos depende do estado de oxidação, sendo a forma Cr^{6+} 100 vezes mais tóxica do que a da forma trivalente;

- Cobre (Cu): O cobre possui abundância relativa na crosta terrestre de 68 ppm, em solos esta varia de 9 a 33 ppm, em rios é de 4 a 12 $\mu\text{g L}^{-1}$. O metal é vastamente utilizado na produção de cabos elétricos, em várias ligas, pigmentos para tintas utensílios domésticos, dentre outras aplicações. Na água, o metal forma complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos. É um elemento traço essencial para o homem, plantas e animais. Fisiologicamente não apresenta perigo em água quando em baixas concentrações. Suas formas insolúveis ocorrem como sulfetos (CuS) e hidróxidos (Cu(OH)_2);
- Ferro (Fe): O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, perdendo apenas para o oxigênio, o silício e o alumínio. As águas naturais contem ferro em quantidades pequenas e variáveis. Normalmente ocorre em águas subterrâneas na forma de Fe^{2+} . Quando em contato com oxigênio com saturação superior a 50%, os íons ferrosos são oxidados a férrico (Fe^{3+}). Em águas superficiais, na presença de matéria orgânica (ácidos húmicos) formam complexos solúveis. Sua forma insolúvel se dá por formação de hidróxidos de ferro (Fe(OH)_3), que precipita e adsorve no sedimento. O ferro é um elemento essencial, com funções importantes para o organismo, como no transporte de oxigênio, porém este é um elemento potencialmente tóxico, principalmente quando em presente como íon livre no plasma;
- Manganês (Mn): O manganês está presente em muitos solos, sedimentos e rochas metamórficas e é usado em ligas metálicas, baterias tintas aditivos alimentares, tintas e vernizes. É associado, em muitos casos, ao mineral ferro. As espécies mais comuns de Mn em águas subterrâneas são predominantemente Mn^{2+} . Em presença de oxigênio do ar o Mn^{2+} é oxidado à Mn^{4+} que precipita na forma de MnO(OH)_2 . A ocorrência de Mn em abastecimento público apresenta mais um problema econômico do que um perigo potencial à saúde;
- Níquel (Ni): O metal e seus compostos são empregados na produção de ligas com ferro, cobre, cromo e etc, baterias de níquel-cádmio, catalisadores para hidrogenação de óleos vegetais dentre outras aplicações. A sua toxicidade varia consideravelmente de acordo com o tipo de composto químico do elemento. A solubilidade de vários compostos de níquel influencia a toxicidade e os efeitos carcinogênicos. Sua espécie

aquosa mais comum é o Ni^{2+} que em condições redutoras (anaeróbicas) pode gerar sulfetos insolúveis;

- Chumbo (Pb): O chumbo é um metal pesado de densidade $11,3 \text{ g cm}^{-3}$ com abundância na crosta terrestre de 13 ppm e no solo varia entre 2,6 e 26 ppm. O metal é raramente encontrado dissolvido em água em concentrações maiores que $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. O chumbo e seus compostos são venenosos e quando ingeridos em quantidades elevadas se acumulam na estrutura óssea. O veneno é acumulativo e a intoxicação crônica e aguda causada por ele é chamada de saturnismo e causa danos graves no cérebro. O chumbo elementar é utilizado na fabricação de baterias, munições, solda e ligas;
- Zinco (Zn): Os compostos de zinco são largamente encontrados na crosta terrestre. As principais fontes antropogênicas do metal é a produção de zinco metálico, processo de galvanoplastia áreas de mineração, etc. Em função disso é comum a sua presença em águas naturais. Ocorre na água como íon bivalente (Zn^{2+}) e na sua forma insolúvel de hidróxido ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Quanto à saúde humana, as opiniões ainda estão em dúvidas. Não foram constatados efeitos prejudiciais à saúde humana em baixas concentrações. Este elemento é essencial e benéfico para o metabolismo enzimáticos humano (POHLING, 2009).

3.1.2 Metais pseudo-totais e biodisponíveis na matriz sedimento

Durante todo o ciclo hidrológico menos de 1% dos contaminantes permanecem dissolvidos em água e mais de 99% se depositam nos sedimentos, portanto, estes são os maiores depósitos de substâncias e metais nos ambientes aquáticos. Devido a essa tendência dos poluentes se depositarem nos sedimentos, a comunidade que vive associada a estes é particularmente propensa a efeitos nocivos de contaminação (BARTOLI et al., 2012).

Existem vários meios de se ocorrer deposição de metais nos sedimentos de corpos hídricos: a adsorção em partículas minerais como areia, argila e silte; a precipitação com sulfetos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos e a formação de complexos estáveis com matéria orgânica rica em compostos húmicos, segundo Baird (2002) e Lemes (2003).

O despejo de esgotos domésticos e sanitários, em reservatórios hídricos está diretamente associado à deposição de metais nos sedimentos, pois sua composição é rica em vários dos agentes precipitantes listados acima, o que contribui para o aumento da demanda de nutrientes como os fosfatos, que são precursores da deposição de metais pesados como chumbo e cádmio.

A fração dos metais nos sedimentos considerada biodisponível é aquela que se encontra na fase dissolvida, (Harbison, 1986). Assim, o potencial redox juntamente com o pH da água intersticial é um importante fator controlador da retenção de muitos metais traço nos sedimentos e pode alterar a concentração de metais dissolvidos e aumentar a sua disponibilidade aos organismos (CLARK et al., 1998). Uma variação brusca do pH da água de corpos hídricos pode acarretar na dissolução de precipitados, liberando esses metais para a coluna d'água.

Os metais ambientalmente disponíveis são aqueles que estão associados ao sedimento por interações fracas e que podem ser facilmente rompidas pela ação da biota (OLIVEIRA, 2012). Os métodos de lixiviação utilizados para solubilizar as amostras de sedimentos e outras matrizes ambientais baseiam-se em condições ambientais extremas que facilitam a extração do metal sem afetar a estrutura detrítica do sedimento, composta por óxidos e silicatos (BOLSTELMANN, 2006).

A lixiviação com HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente um método eficaz de disponibilizar o metal antropogênico associado ao sedimento, fornecendo uma avaliação do contaminante (OLIVEIRA, 2012).

Métodos de abertura que empregam a digestão de amostras de sedimento com aquecimento ácido em forno de micro-ondas são utilizados para disponibilização não somente da forma lábio dos metais e sim da fração total de metal presente na estrutura detrítica. O abertura do sedimento utilizando HNO_3 8 mol L^{-1} e aquecimento em forno microondas foi considerada uma alternativa para os métodos de digestão total de solos e sedimentos, pois fornece uma boa estimativa dos teores de metais. Uma abertura pseudo-total é considerada uma boa estimativa dos valores totais dos metais no sedimento, não só da fração biodisponível, chegando a disponibilizar cerca de 80% do metal contido na amostra (OLIVEIRA, 2012).

3.1.3 Matéria orgânica na matriz sedimento

A utilização da matéria orgânica de origem industrial e urbana em terras agrícolas pode ser justificada pela necessidade de encontrar um destino apropriado para sua reciclagem. A matéria orgânica do solo e dos resíduos, do ponto de vista estritamente teórico, pode ser dividida em dois grandes compartimentos: um composto pela fração não-humificada, representada pelos restos vegetais e animais pouco decompostos e pelos compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas), e outro, compartimento formado pelas substâncias humificadas. As substâncias húmicas são produto

da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos (principalmente através de reações de condensação e oxidação) até macromoléculas resistentes a degradação biológica (CANELLAS et al., 2001).

A quantificação da matéria orgânica, o Carbono Orgânico Total (COT) segue o método volumétrico do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). O carbono da matéria orgânica é oxidado a CO_2 e o cromo (Cr) da solução extratora é reduzido de Cr^{6+} para Cr^{3+} . Na sequência faz-se titulação do excesso de dicromato de potássio com solução de sulfato de ferro amoniacal ($Fe(NH_4)(SO_4)_2$).

3.2 NUTRIENTES NA MATRIZ ÁGUA.

3.2.1 Fósforo

O fósforo é um elemento essencial para o funcionamento e para o crescimento das plantas, uma vez que é componente de ácidos nucleicos e adenosina trifosfato (Tundisi; Matsumura-Tundisi, 2008).

Como consequência de sua importância no controle da produção primária em ecossistemas aquáticos continentais, o fósforo tem sido apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial destes ecossistemas (ESTEVEZ, 2010).

A sedimentação de partículas e excreta de animais planctônicos ou bentônicos contribui para o acúmulo de fósforo no sedimento (Tundisi; Matsumura-Tundisi, 2008).

Atualmente a maioria dos pesquisadores tem utilizado uma classificação que permite agrupar as várias formas de fósforo em apenas cinco:

- Fosfina (PH_3): é um constituinte volátil do ciclo biogeoquímico do fósforo encontrado em sedimento anóxicos. A formação do gás fosfina ocorre com através da redução enzimática do fosfato em anaerobiose;
- Fósforo total (P-total): corresponde a todas as formas de fósforo em uma amostra de água não filtrada. O P-total é determinado convertendo todo o fósforo (dissolvido e particulado) na sua forma inorgânica, o ortofosfato;
- Fósforo particulado (orgânico e inorgânico): inclui o fósforo orgânico presente na estrutura celular (excreta) de organismos vivos, e a forma particulada inorgânica que inclui o fosfato adsorvido em argilas;
- Fósforo dissolvido (orgânico e inorgânico): corresponde as formas produzidas por organismos vivos e em decomposição, que se solubiliza na água, em uma amostra de água filtrada, como nucleotídeos, coloides orgânicos e ésteres de fosfato. O fosfato

inorgânico dissolvido se apresenta principalmente na forma de ortofosfato (PO_4^{2-}) e em outras formas como (HPO_4^{2-} e H_2PO_4^-), dependendo da faixa de pH em que se encontra a água;

- Fósforo insolúvel relativo: se refere principalmente à forma P-orto, mas também incluiu qualquer forma de fósforo que é detectada pelos métodos usados para a quantificação de ortofosfato. Algumas formas de fosfatos orgânicos reagem com substâncias usadas como reagentes nesses métodos (ESTEVEES, 2010 pág 260 e 261).

Neste trabalho serão abordadas análises das quatro últimas espécies citadas acima em amostras de água do ASA.

3.2.2 Nitrogênio

O nitrogênio é um dos principais elementos encontrados na natureza e assim como o fósforo, ele é essencial para o metabolismo e constituição celular, por fazer parte de importantes biomoléculas como proteínas (ESTEVEES, 2010).

As plantas aquáticas utilizam o nitrogênio principalmente para a síntese de proteínas e aminoácidos. As principais fontes de nitrogênio são os nitratos, nitritos, amônio e compostos nitrogenados dissolvidos (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008).

A principal fonte de nitrogênio vem da fixação de N_2 em N biológico. Dentro dos ecossistemas aquáticos podemos classificar as formas de N nas seguintes categorias:

- N orgânico particulado: que se apresenta sob a forma de organismos ou detritos.
- N orgânico dissolvido: que se mostram sob a forma de compostos lixiviados como aminoácidos, purinas e outras substâncias polares.
- N inorgânico: apresentam-se na forma de nitratos, nitritos amônio, amônia, óxido nítrico e nitrogênio molecular (ESTEVEES, 2010).

O nitrogênio é um elemento indispensável para os organismos e pode ser limitante para o desenvolvimento de microrganismos e plantas.

Neste trabalho serão abordadas análises de algumas das espécies citadas acima em amostras de água do ASA.

3.3 ANALISES FITOTOXICOLÓGICA

O monitoramento biológico e a avaliação dos fatores de estresse que atingem os organismos, populações e comunidades são componentes essenciais na avaliação e no prognóstico das respostas desses organismos aos efeitos de alterações físicas, químicas e biológicas. A presença de certas espécies indicadoras de condições de poluição é um requerimento fundamental nesse monitoramento (Tundisi; Matsumura-Tundisi, 2008).

Os ensaios de germinação e desenvolvimento de radícula de sementes são ensaios padronizados internacionalmente por órgãos como a USEPA (1996) e OECD (2003), no entanto, no Brasil esses ensaios ainda não são padronizados (Sobrero. et al., 2004).

A espécie *Lactuca sativa* vem sendo empregada como organismo em testes de germinação e desenvolvimento de radícula, especialmente para avaliar amostras de solo e água, devido ao fato desta espécie apresentar respostas rápidas aos danos ambientais (CASTRO, 2013).

Os ensaios de germinação e desenvolvimento de radícula com sementes de diversas plantas superiores, como *L.sativa*, popularmente conhecida como alface, vem sendo cada vez mais aplicados para avaliação da toxicidade de compostos solúveis em água pura e também em misturas complexas, tais como, efluentes industriais, águas residuais, lixiviados de solos, sedimentos entre outras matrizes (CASTRO, 2013).

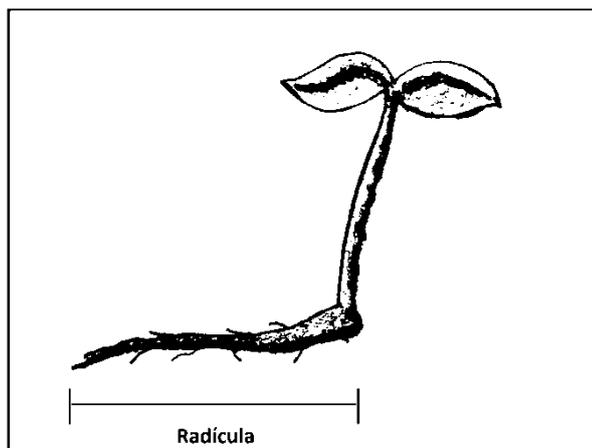
Os problemas de toxicidade em uma planta surgem quando certos constituintes (íons tóxicos) do solo ou da água são absorvidos e acumulados em seus tecidos em concentrações suficientemente elevadas para gerar dano e retardar seu desenvolvimento (AYERS et al., 1991).

A fitotoxicidade é expressa em relação ao grau na germinação, inibição total ou parcial do crescimento de sementes ou qualquer efeito adverso gerado por um agente fitotoxicológico (DORNFELD, 2002).

Nos estudos toxicológicos, as substâncias tóxicas podem apresentar efeitos agudos ou crônicos sobre os organismos de estudo, isso pode interferir rapidamente, gerando letalidade (efeitos agudos) ou podem afetar a reprodução e crescimento com efeitos deletérios (efeitos crônicos), segundo Dornfeld, 2002 .

A figura abaixo demonstra uma semente de *L.sativa* germinada, onde é destacada a sua radícula desenvolvida, que posteriormente dará origem a uma raiz.

Figura 1 – Semente de *L.sativa* germinada e sua radícula desenvolvida.



Fonte: Autor, 2017.

A germinação das sementes depende de uma sequência de eventos fisiológicos que podem ser influenciados por fatores externos (ambiente) e internos (dormência e inibidores) (NASSiF et al., 1991).

Wang (1987) avaliou a toxicidade de elementos tóxicos (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn) e compostos orgânicos em amostras de água de descarte empregando como organismos teste sementes de *Cucumis sativus* (pepino), *Panicum milaceum* (milho) e *Lactuca sativa* (alface), por meio do desenvolvimento da radícula das sementes germinadas. Foram apresentados efeitos tóxicos para todos os elementos testes e a *L.sativa* apresentou maior sensibilidade aos metais tóxicos, quando comparada aos demais elementos testes (CASTRO 2013).

Em síntese, os ensaios de toxicidade que utilizam sementes como organismos testes são realizados para avaliação do potencial uso de águas residuais tratadas (BRITO-PELEGRINE et al., 2009).

Estes ensaios vêm sendo amplamente utilizados devido sua fácil aplicação, curta duração dos testes, baixo custo e pela alta sensibilidade dos organismos testes, frente as substâncias que geram efeitos tóxicos.

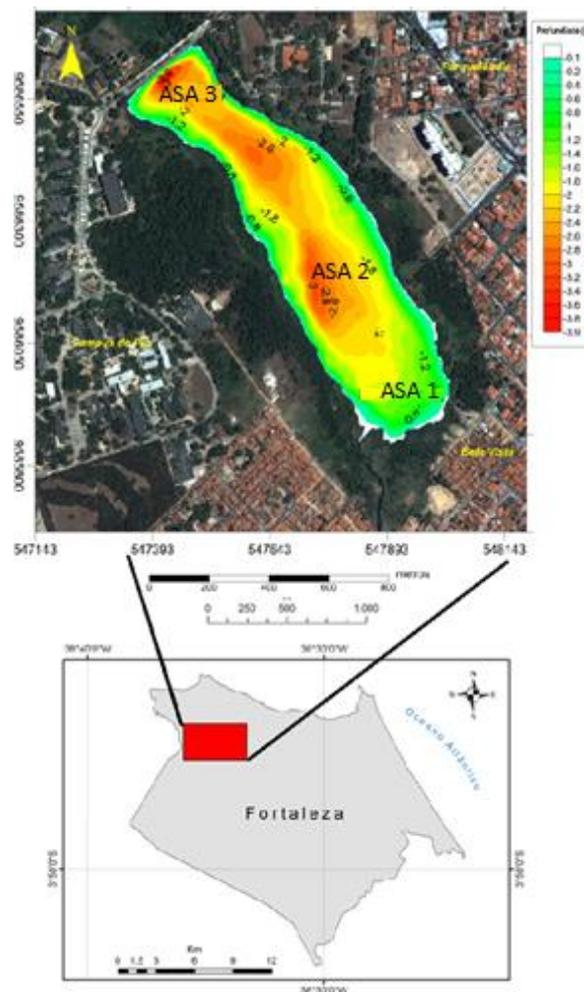
4 ÁREA DE ESTUDO

O açude Santo Anastácio (ASA) é um reservatório de pequeno porte abastecido pela Lagoa da Parangaba (Figura 2), que recebe efluentes domésticos das populações ribeirinhas e resíduos agrícolas provenientes de áreas cultivadas em suas proximidades, além de receber o lançamento direto de lixo em suas margens. A maior parte o açude, cerca de 42% da área inundada, está localizada no Campus da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Contornando este açude estão os bairros do Amadeu Furtado, Parquelândia, Pici e Bela Vista. Essa população circunvizinha utiliza o açude para irrigação, pesca e agricultura, bem como para o lazer. No local em estudo, foi verificada a existência de condições sanitárias inadequadas, resíduos sólidos depositados nas ruas, dentro e nas margens do açude, além de despejo de efluentes domésticos para o canal de drenagem da Lagoa de Parangaba, que atravessa os bairros Pan Americano e Bela Vista, e desemboca no ASA (SARAIVA et al., 2015).

O ASA apresenta alto índice de poluição devido ao descarte indevido de resíduos, tanto de efluentes como lixo doméstico (Figura 3), provocando também assoreamento, eutrofização, contaminação principalmente por coliformes fecais e grande concentração de fósforo em seus sedimentos (BECKER et al., 2010).

Figura 2 – Açude Santo Anastácio, vista Google Earth©



Legenda: Próximo à descarga do canal (ASA1), próximo a área central (ASA2) e próximo à sua barragem (ASA3), no campus do Pici (UFC).

Fonte: Ana Cristina Bastos de Oliveira, 2013

Figura 3 – Atividades das comunidades ribeirinhas no Açude Santo Anastácio.



Fonte: Oliveira, 2013

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

A coleta dos sedimentos foi feita com uma draga de Petersen e as amostras de água foram coletadas em recipientes de polipropileno. A coleta foi realizada com o auxílio da Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do estado do Ceará (COGERH). A amostragem foi feita em três pontos do açude, pontos ASA1, ASA2 e ASA3 (Figura 1), respectivamente montante, centro e jusante do açude. Durante a coleta, observou-se que ponto ASA3 apresentava grande quantidade de lixo sólido depositado sobre o sedimento do açude, dificultando a coleta.

Após a coleta, as amostras foram secas a 60°C até peso constante, trituradas em gral de ágata, peneiradas em malha de 0,250 mm, estocadas em sacos plásticos. As amostras de água foram posteriormente refrigeradas a 4°C até a realização da análise.

5.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados no preparo das soluções possuíam grau analítico. A água utilizada no preparo das soluções foi destilada e posteriormente deionizada em sistema Milli-Q. As soluções de cátions dos metais foram preparadas a partir de diluições dos padrões de 1000 mg L⁻¹ de cada metal para uma solução estoque de 100 mg L⁻¹, os quais foram usados para a construção das curvas analíticas.

As curvas analíticas, em anexo, foram preparadas em ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ para análise dos metais biodisponíveis e em ácido nítrico 1% (v/v) para a análise de metais pseudo-totais, em um total de sete concentrações: 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg L⁻¹. As

vidrarias utilizadas foram previamente imersas em ácido nítrico 5% e enxaguadas com água destilada.

Todas as demais análises seguiram as recomendações de APHA, 2005, EMBRAPA, 2011 e USEPA, 2007 e todos os reagentes seguiram as suas especificações.

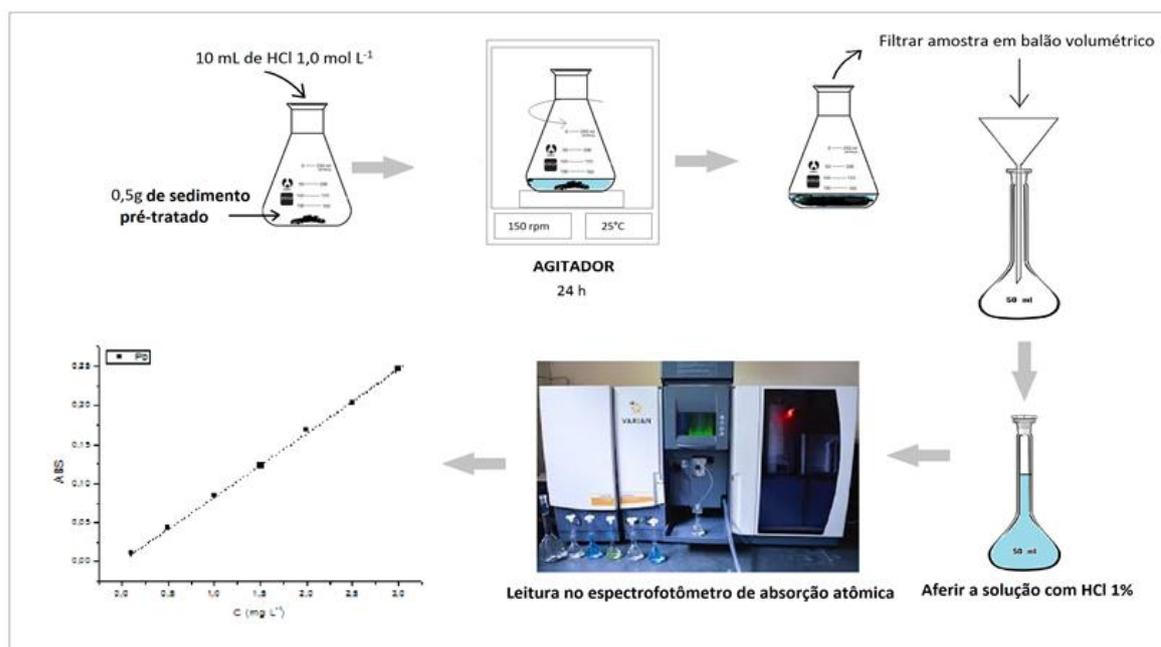
5.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA PARA METAIS BIODISPONÍVEIS

Pesou-se cerca de 2,0 g de sedimento seca, levou-se novamente a secar em estufa, durante duas horas, em temperaturas variando entre 105-110 °C. Após o procedimento de secagem, pesou-se cerca de 0,5 g do sedimento em triplicata e transferiu-se quantitativamente para erlenmeyers, adicionou-se 10,0 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, vedou-se as vidrarias com filme plástico e colocou-se sob agitação constante em 150 rpm à temperatura ambiente em mesa agitadora durante 24 horas.

Após a lixiviação ácida, filtrou-se a solução sobrenadante em papel de filtro faixa preta de (9,0 cm de diâmetro e com poros de 7,5µm, transferiu-se quantitativamente para um balão de 50,0 mL e aferiu-se com solução de HCl 1%. A solução final foi levada para análise em espectrofotômetro de absorção atômica.

A figura abaixo demonstra o procedimento da lixiviação ácida para análise de metais biodisponíveis.

Figura 4- Fluxograma da análise de metais biodisponíveis.



Fonte: Autor, 2017.

5.4. ABERTURA DAS AMOSTRAS PARA METAIS PSEUDO-TOTAIS

Para a abertura das amostras de sedimento se seguiu os métodos abordados nos trabalhos de Oliveira (2012) e Bartoli et al. (2012).

Inicialmente pesou-se aproximadamente 2,0 g de sedimento pré-tratado e secou-se em estufa com temperatura entre 105 e 110°C até peso constante. Após a secagem, pesou-se em triplicata aproximadamente 0,5 g do sedimento seco, transferiram-se quantitativamente as amostras para tubos digestores de teflon®, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO₃) 8,0 mol L⁻¹ e levaram-se as amostras para digestão em forno micro-ondas, seguindo o programa de aquecimento na tabela abaixo.

Tabela 1 – Programa de aquecimento em forno micro-ondas para digestão em ácido nítrico.

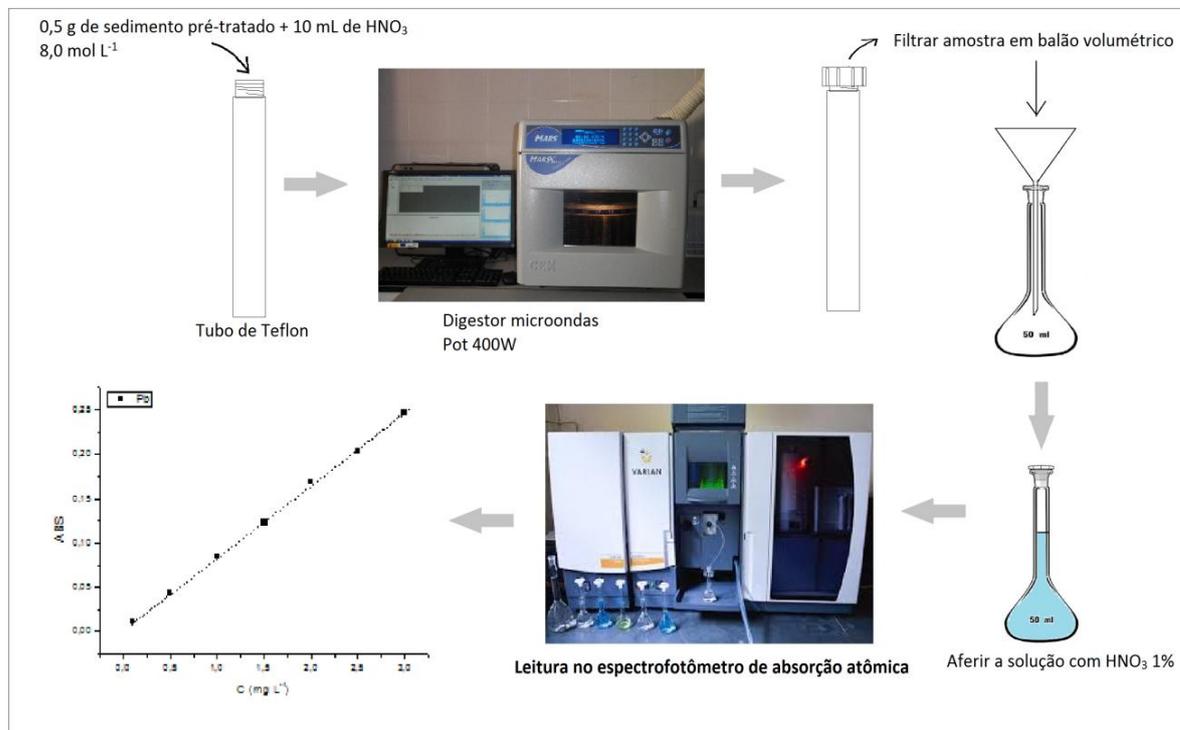
Passos	Tempo (min)	Potência (W)
1	5	400
2	1	0
3	5	400
4	2	0
5	5	400

Fonte: Autor, 2017.

O procedimento de aquecimento foi repetido três vezes para proporcionar uma maior eficiência na abertura do sedimento.

Após a abertura, filtrou-se a solução sobrenadante em papel de filtro faixa preta de (9,0 cm de diâmetro e com poros de 7,5µm) e as amostras líquidas resultantes da digestão em balões de 50 mL e aferiram-se as amostras com ácido nítrico 1% (v/v) para posterior análise em espectrofotômetro de absorção atômica. A figura abaixo demonstra o procedimento da lixiviação ácida para análise de metais biodisponíveis.

Figura 5- Fluxograma da análise de metais pseudo-totais.



Fonte: Autor, 2017.

5.5 ANÁLISES DE METAIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A determinação das concentrações foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica, em um equipamento da marca Varian, modelo AA240 FS, sendo os seguintes metais analisados: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Os elementos traços foram analisados em triplicata e quantificados utilizando curvas de calibração usando soluções padrões dos analitos, diluídas em ácido clorídrico 1% (metais biodisponíveis) e nítrico 1% (metais pseudo-totais) segundo a metodologia adotada por Bartoli (2012) e os respectivos valores de concentração encontrados foram relacionados a massa de sedimento pesado em mg kg⁻¹. Os limites de quantificação e detecção foram calculados segundo (INMETRO, 2003).

5.6 QUANTIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA MATRIZ SEDIMENTO

O teor de matéria orgânica foi realizado segundo a metodologia da (EMBRAPA, 2011). Para determinação de MO total (%), as amostras foram submetidas à secagem em estufa por 24 h, e analisadas pelo método volumétrico com dicromato de potássio. O procedimento foi realizado em triplicata por titulação indireta com sulfato ferroso amoniacal.

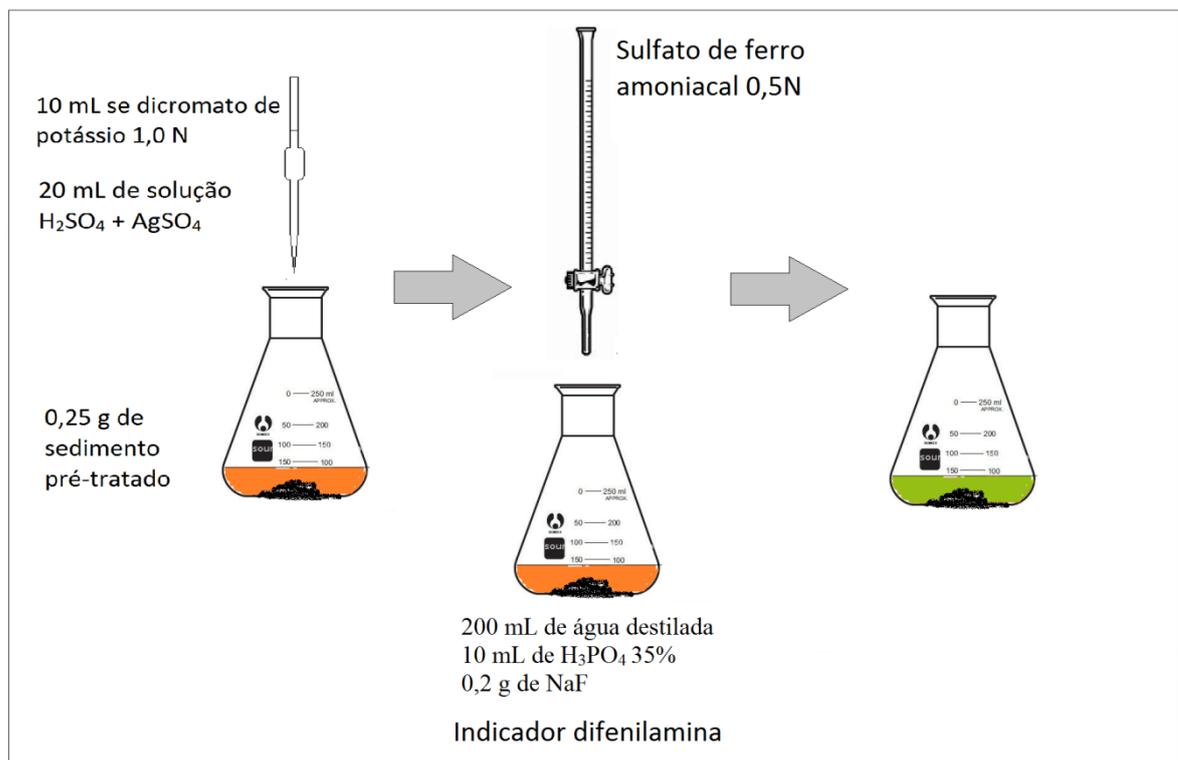
Inicialmente, pesou-se 0,25g de sedimento pré-tratado e se transfere qualitativamente a massa para erlenmeyer de 500 mL e adicionou-se exatamente 10 mL de

$K_2Cr_2O_7$ 1,0 N utilizando pipeta volumétrica, adicionou-se 20 mL de solução de H_2SO_4 com $AgSO_4$ (2,5g de sulfato de prata para 1,0 L de ácido sulfúrico concentrado) e agitou-se gentilmente o erlenmeyer por 1 minuto.

Após a agitação, deixou-se a solução em repouso durante 30 minutos. Após esse período, adicionou-se 200 mL de água destilada, 10 mL de H_3PO_4 85 % e aproximadamente 0,2 g de NaF. Adicionou-se 15 gotas do indicador difenilamina ao erlenmeyer e titulou-se a o excesso de dicromato com solução de $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ 0,5 N até evidenciar a viragem da cor do indicador de azul escuro para verde brilhante. O experimento foi feito em triplicata.

A figura 6 demonstra o procedimento da análise do teor de matéria orgânica descrito acima.

Figura 6- Fluxograma da análise matéria orgânica.



Fonte: Autor, 2017.

5.7 ANÁLISE DE NUTRIENTES NA MATRIZ ÁGUA

Todos os métodos de análise descritos na tabela abaixo foram baseados na 21ª edição do “Standard methods for the examination of water and wastewater – APHA-AWWA-WPCF”, 2005.

Tabela 2- Metodologias analíticas utilizadas nas análises da matriz água.

<i>Variáveis</i>	<i>Metodologias analíticas</i>
Clorofila a	Método espectrofotométrico-10200H
Nitrito dissolvido	Método colorimétrico -4500 - NO ₂ ⁻ B
Nitrato dissolvido	Método da coluna redutora de cádmio 4500-NO ₃ ⁻ E
Nitrogênio amoniacal	Método do fenato- 4500-NH ₃ F
Ortofosfato dissolvido	Método do ácido ascórbico- 4500-P E
Fósforo total	Método da digestão simultânea - 4500-N B
Nitrogênio total	Método da digestão simultânea - 4500-N

Fonte: Modificado de Oliveira, 2013.

5.8 TESTES FITOTOXICOLÓGICOS

Os testes fitotoxicológicos foram aplicados, tanto para a matriz água quanto para a matriz sedimento, utilizando como elemento teste sementes de *Lactuca Sativa* (alface). O método é denominado teste de alongamento da radícula, e tem como parâmetros o comprimento médio das radículas após determinado tempo de exposição ao agente tóxico e o número de sementes que germinaram durante o período de acompanhamento do teste.

5.8.1 Procedimento dos testes

Para o teste foram utilizadas amostras de sedimento pré-tratadas, secas e trituradas e amostras de água do açude Santo Anastácio.

Para cada ponto do açude (ASA1, ASA2 e ASA3) o experimento foi realizado em quatro replicatas e seguiu o procedimento abaixo.

- Pesou-se aproximadamente 1,0 g de sedimento em erlenmeyers de 150 mL e adicionou-se 4,0 mL de água destilada.
- A solução foi agitada em uma câmara incubadora com agitação orbital de 150 rpm por um período de 24 horas.
- As soluções resultantes foram centrifugadas e filtradas e os sobrenadantes foram separados para submissão aos testes.

5.8.2 Aplicação dos testes

O teste de toxicidade foi realizado segundo Pica Granados (2004) e utilizou como organismo teste as sementes de *Lactuca Sativa* (alface). Placas de petry foram utilizadas como local de germinação.

Seguiu-se o procedimento descrito abaixo:

- Colocou-se em cada placa de petry uma folha de papel de filtro, de formato circular, de modo a cobrir toda a área da placa;
- Adicionou-se 3,0 ml do sobrenadante sobre o papel circular, de modo que toda a área fosse encharcada;
- Colocou-se, em cada replicata, 10 sementes de *Lactuca Sativa* igualmente espaçadas sobre o papel de filtro faixa preta de (9,0 cm de diâmetro e com poros de 7,5µm);
- Vedaram-se as placas de petry com filme plástico, para evitar perda do sobrenadante por evaporação, cobriu-se as placas com papel alumínio para evitar entrada de luz;
- As placas de petry foram colocadas em incubadora ambientada em 22°C, por um período de cinco dias.

Os experimentos foram realizados em quadruplicata, possuindo testes de controle positivo para toxicidade (CP) com a utilização de solução de NaCl 0,2M e água mineral como controle negativo (CN) para toxicidade.

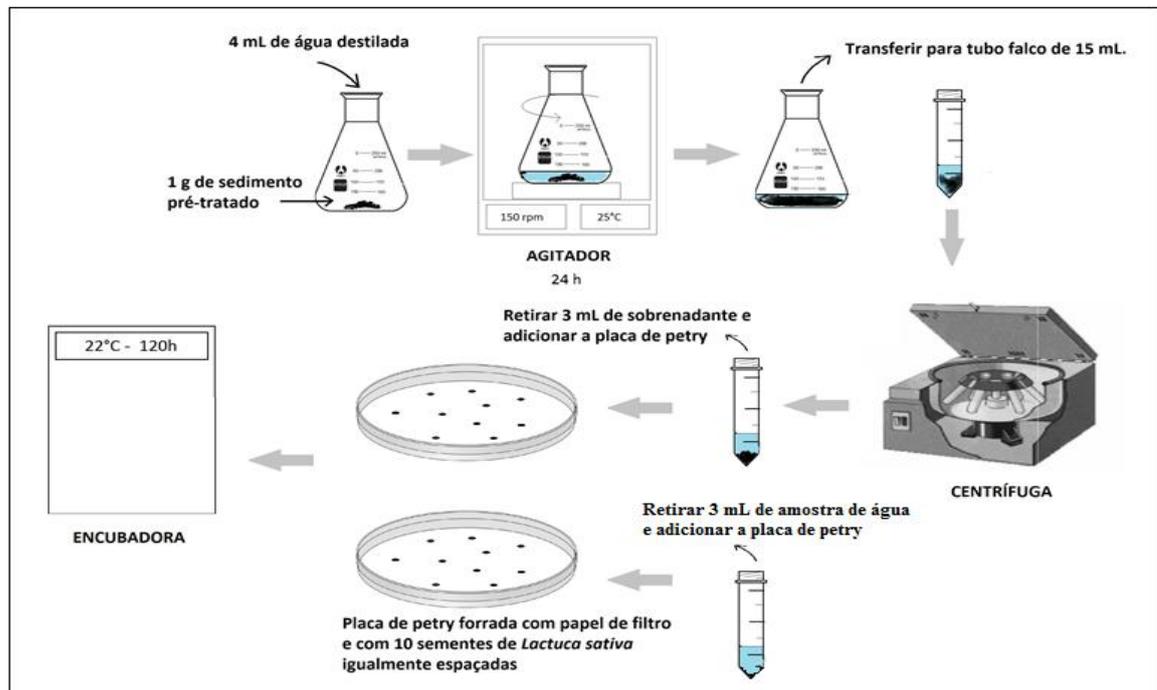
O efeito sobre a germinação pode ser avaliado por meio do percentual de germinação (G%), equação 1.

$$G\% = \frac{S_g}{S_T} \times 100 \quad \text{equação 1}$$

Onde S_g é o número de sementes germinadas e S_T é o número de sementes totais por replicata, ou seja, dez sementes.

A figura abaixo mostra o fluxograma do procedimento do teste de toxicidade realizado para análises de água e sedimento.

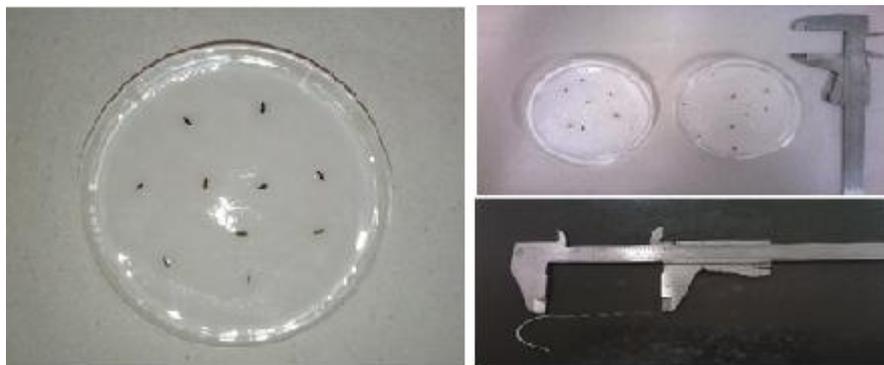
Figura 7 – Fluxograma da aplicação do teste de fitotoxicidade.



Fonte: Autor, 2017.

Posteriormente montou-se um modelo estatístico para analisar o comportamento das sementes. Com base nos dados de germinação das sementes e nos dados de crescimento médio das raízes, relacionou-se os desvios padrões e o coeficiente de variação do crescimento como resposta aos possíveis efeitos tóxicos.

Figura 8 – Sementes de alface antes e após germinação e medida de comprimento da radícula.



Fonte: Autor, 2017.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os parâmetros estudados foram avaliados e comparados com os valores limites estabelecidos pela legislação brasileira.

6.1 AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL

Como o Açude Santo Anastácio não tem classificação oficial, ele é classificado como reservatório de água doce do tipo classe 2, segundo a resolução CONAMA 357/2005 e os valores obtidos nas análises foram comparados com os valores máximos permitidos (VMP) por essa resolução e serão aqui discutidos.

A concentração de fósforo total presente nas amostras de água, nos 3 pontos de coleta, ficaram muito acima o VMP que é de 0,05 mg/L de P.

A concentração de clorofila também ultrapassou o VMP (30,0 µg/L). O ponto ASA 3 apresentou valor três vezes superior ao que é estipulado pela legislação.

A concentração de nitrogênio total presente nas amostras de água dos 3 pontos de coleta do açude ultrapassam o VMP (1,27 mg/L de N).

As análises de coliformes totais apresentaram valores da ordem de 10^6 NMP/ 100 mL, mostrando que esta água está contaminada e imprópria para banho. O VMP é de 1000 NMP/ 100 mL.

A tabela abaixo mostra os parâmetros analisados na matriz água do açude Santo Anastácio.

Tabela 3- Resultados obtidos na caracterização das amostras de água.

PARÂMETRO		LQ	ASA 1	ASA 2	ASA 3
P total	mg P L ⁻¹	0,01	2,36	2,15	1,95
Ortofosfato	mg P-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹	0,01	1,16	1,04	0,92
P orgânico	mg P L ⁻¹	0,01	1,20	1,13	1,03
Clorofila	µg L ⁻¹	0,20	42,81	69,16	95,50
Feoftina	µg L ⁻¹	0,20	13,70	54,95	96,20
N total	mg (N) L ⁻¹	0,16	9,68	6,68	2,88
N orgânico	mg (N) L ⁻¹	0,16	7,69	4,07	0,45
Nitrito	mg N-NO ₂ L ⁻¹	0,01	0,01	0,12	0,22
Nitrato	mg N-NO ₃ L ⁻¹	0,04	0,07	0,63	1,21
N amoniacal	mg N-NH ₃ L ⁻¹	0,10	1,91	1,46	1,00
Sulfeto	mg L ⁻¹	1,00	3,13	2,13	<LQ
Dureza Total	mg L ⁻¹	8,70	307,4	317,6	327,7

PARÂMETRO		LQ	ASA 1	ASA 2	ASA 3
pH	-	-	7,26	7,26	7,80
Alcalinidade	mg (CaCO ₃) L ⁻¹	3,74	207,0	193,5	180,0
Turbidez – NTU	NTU	0,10	16,10	15,20	14,30
Temperatura	°C	-	27,68	27,51	27,71
Condutividade	µS cm ⁻¹	-	0,911	0,881	0,878
O D	mg L ⁻¹	-	0,52	2,96	5,91
Coliformes Totais	NMP/ 100 mL	-	2,4 x10 ⁶	2,4 x10 ⁶	4,6 x10 ⁶

Fonte: Adaptado de Da Silva, 2016.

As elevadas concentrações de fósforo e coliformes totais nas águas do açude são oriundas do despejo indevido de esgoto doméstico que desemboca no açude, nas proximidades do ponto ASA1, comprovado pelos dados obtidos aqui nessa pesquisa. Todos os pontos apresentaram valores acima da Resolução do CONAMA 357/05, isso pode ser atribuído ao lançamento de esgotos no reservatório sem o devido tratamento, contribuindo para a eutrofização do manancial (DA SILVA, 2016).

6.2 AMOSTRAS DE SEDIMENTO

Os resultados das análises foram comparados com a legislação referente a materiais de dragagem, segundo CONAMA 454/2012.

6.2.1 Metais pseudo-totais

Os metais pseudo-totais se referem a aproximadamente 80% dos metais totais contidos em uma amostra. Os valores obtidos nesse estudo foram comparados com os valores máximos permitidos para metais totais, com a legislação referente a materiais de dragagem segundo CONAMA 454/2012. Observou-se que, com exceção dos metais Ag, Cd e Co, todos os outros apresentaram concentrações mais elevadas no ponto ASA 1.

A tabela abaixo mostra os metais analisados na abertura pseudo-total na matriz sedimento do açude Santo Anastácio, juntamente com os limites de quantificação e detecção das análises.

Tabela 4: Concentrações dos metais pseudo-totais da amostra de sedimento.

Metais	LD	LQ	ASA 1 (ppm)	ASA 2 (ppm)	ASA 3 (ppm)
Ag	0,0963	0,3211	< LD	< LD	< LD
Cd	0,0091	0,0304	< LD	< LD	< LD
Cr	0,0555	0,1849	75,18 ± 9,61	54,94 ± 3,82	31,52 ± 4,14
Co	0,0361	0,1205	< LD	< LD	< LD
Cu	0,0528	0,1759	128,35 ± 8,18	38,79 ± 1,07	23,83 ± 0,53

Metais	LD	LQ	ASA 1 (ppm)	ASA 2 (ppm)	ASA 3 (ppm)
Fe	0,0147	0,0489	13.420,19 ± 20,81	11.767,49 ± 736,1	6.695,01 ± 288,9
Mn	0,0051	0,0169	177,2 ± 18,9	203,0 ± 4,1	89,6 ± 6,1
Ni	0,0552	0,1838	69,98 ± 9,69	34,95 ± 2,61	17,85 ± 1,38
Pb	0,0588	0,1959	138,08 ± 15,92	84,84 ± 5,59	72,35 ± 1,87
Zn	0,1418	0,4726	499,43 ± 30,00	148,09 ± 6,61	89,15 ± 0,08

Fonte: Autor, 2017.

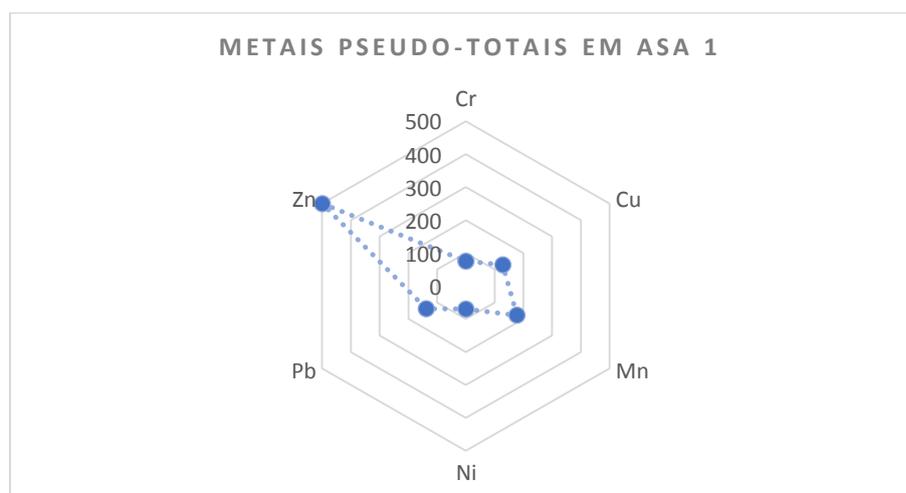
Os metais Zn, Pb e Ni apresentam valores superiores aos limites estabelecidos para sedimentos de nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos a biota) com valores máximos permitidos de 315 mg kg⁻¹, 91,3 mg kg⁻¹ e 35,9 mg kg⁻¹, respectivamente, segundo CONAMA 454/1012.

Os metais Cr e Cu apresentam em ASA1 concentrações que excedem os limites para a classificação do sedimento de nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos a biota).

Os demais metais, Fe e Mn ocorrem em concentrações elevadas (ASA1), porém não existe legislação que limite a concentração desses metais em sedimentos. A grande concentração de Ferro encontrada (13.420,19 ± 20,81) é um reflexo do despejo de lixo sólido, rico em composição desse metal.

O gráfico abaixo é uma representação em radar da concentração dos metais pseudo-totais na amostra de sedimento do ponto ASA1, o qual apresentou concentrações mais elevadas.

Gráfico 1: Concentração (mg kg⁻¹) dos metais pseudo-totais em ASA 1.



Fonte: Autor, 2017.

6.2.2 Metais biodisponíveis

Os metais biodisponíveis se referem à fração de metal contida no sedimento que podem se disponibilizar para a coluna d'água, se houver pequenas mudanças nas variáveis físicas e químicas no corpo hídrico. Como observado, altas concentrações desses metais podem passar para a água, podendo poluir seriamente o corpo hídrico.

A tabela abaixo mostra os valores de concentração dos metais biodisponíveis nas amostras de sedimento do açude Santo Anastácio.

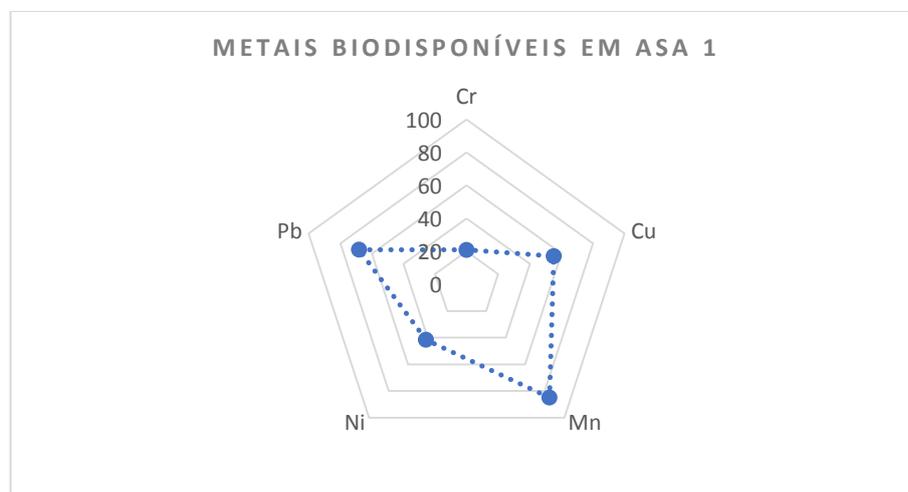
Tabela 5: Concentrações dos metais biodisponíveis da matriz sedimento.

Metais	LD	LQ	ASA 1 (ppm)	ASA 2 (ppm)	ASA 3 (ppm)
Ag	0,0062	0,0208	< LD	< LD	< LD
Cd	0,0504	0,168	< LD	< LD	< LD
Cr	0,0545	0,1816	20,85 ±0,6	< LQ	< LQ
Co	0,0577	0,1925	< LD	< LD	< LD
Cu	0,0839	0,2798	55,23 ±9,68	< LQ	< LQ
Fe	0,0421	0,1403	3615,4±159,0	2680,43±37,3	1257,95 ±63,8
Mn	0,0654	0,2179	84,9 ±3,7	160,3 ±8,8	62,9 ±9,3
Ni	0,1255	0,4184	41,58 ±6,6	< LQ	< LQ
Pb	0,0062	0,0208	68,07 ±10	< LQ	< LQ

Fonte: Auto 2017.

O gráfico abaixo é uma representação em radar da concentração dos metais biodisponíveis na amostra de sedimento do ponto ASA1, o qual apresentou concentrações de tóxicos elevadas.

Gráfico 2: Concentração (mg kg^{-1}) dos metais pseudo-totais em ASA 1.



Fonte: Autor, 2017.

Pela tabela 2, verifica-se que as concentrações de Cu, Cr, Ni e Pb nos sedimentos, nos pontos de coleta ASA2 e ASA3, estão abaixo dos limites de quantificação da metodologia aplicada.

As concentrações referentes ao ponto ASA1, dos metais citados acima, evidenciam um nível elevado de contaminação nesse ponto, caracterizando esse sedimento como possivelmente tóxico a biota, para os metais Cu e Pb e, acima do limiar do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota, para o Ni, segundo CONAMA 454/2012.

O metal Manganês apresentou concentrações significativas nos três pontos de coletas, porém, segundo Mudroch e Azcue (1995), os valores abaixo de 300 mg kg^{-1} não evidenciam poluição.

6.3 MATÉRIA ORGÂNICA NA MATRIZ SEDIMENTO

Analisando a tabela 5, abaixo, temos que o sedimento no ponto ASA1 pode ser classificado como sedimento orgânico, pois possui MO acima do valor limite de 10%, estabelecido pela CONAMA 454/2012. Isso novamente reflete o despejo indevido de esgoto sanitário nas proximidades deste ponto de coleta. Os demais pontos ASA2 e ASA3 apresentam também quantidades apreciáveis de MO. A elevada concentração de MO no ponto ASA1 pode estar diretamente relacionada com a deposição de metais no sedimento do açude.

Tabela 6: Resultados percentuais de matéria orgânica na matriz sedimento.

Amostra	% MO	% C
ASA 1	10,56	6,14
ASA 2	6,96	4,04
ASA 3	4,74	2,75

Fonte: Autor 2017.

Araújo *et al* (2015) mostraram que o lançamento de esgotos e resíduos sólidos no canal que interliga a lagoa da Parangaba ao ASA produziram valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Oxigênio Dissolvido (OD) e fósforo total acima da legislação ambiental, demonstrando assim que o sistema de drenagem é utilizado como rede coletora de esgoto.

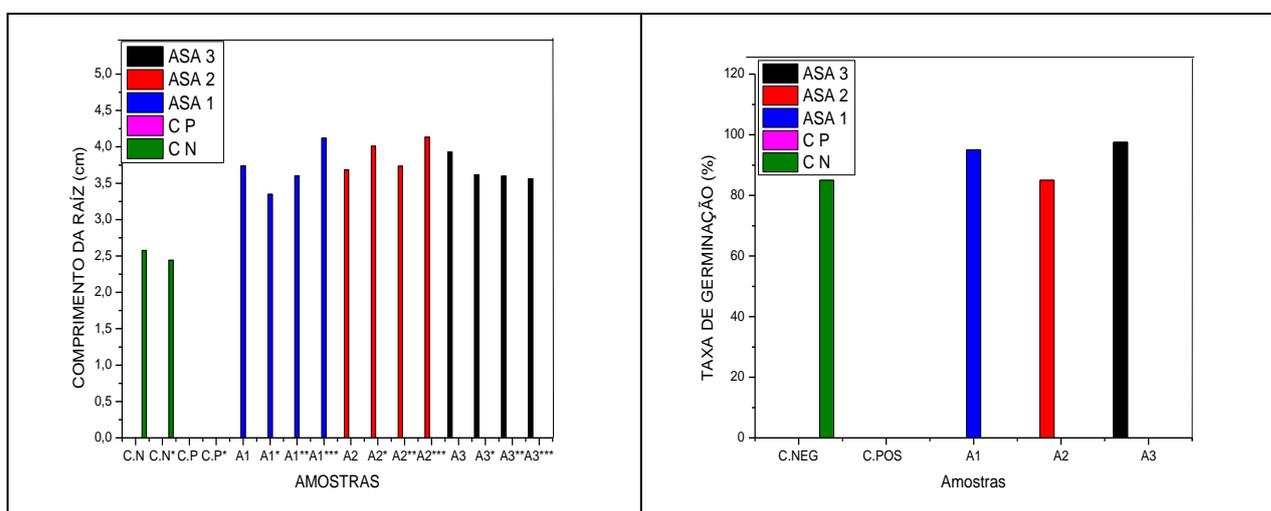
6.4 TESTES DE FITOTOXICIDADE

Pelos resultados obtidos pode-se constatar que este é positivo para toxicidade crônica somente em sedimentos.

6.4.1 Matriz água

Para a matriz água não se pode ver efeito toxico sobre a germinação nem sobre o alongamento médio das raízes, dado que mais de 50% das sementes germinaram em cada replicata e que não houve grande variação dos valores no crescimento médio das raízes, onde o coeficiente de variação se apresentou abaixo de 10% em cada replicata.

Gráfico 3: Gráficos de crescimento médio das raízes das sementes e de grau de germinação das sementes de *Lactuca Sativa* sob efeito das amostras de água.



Fonte: Autor, 2017.

A tabela 7 apresenta os valores dos comprimentos médios das raízes juntamente com suas taxas de germinação e as respectivas análises estatísticas na matriz água

Tabela 7: Valores de comprimentos médios e taxa de germinação das sementes na matriz água.

Amostra	Germinação média	Crescimento Médio	Desvio do crescimento	CV%
C N	95,00	2,51	0,10	3,80
ASA 1	87,50	3,70	0,32	8,70
ASA 2	85,00	3,89	0,22	5,55
ASA 3	90,00	3,68	0,17	4,62

Fonte: Autor, 2017.

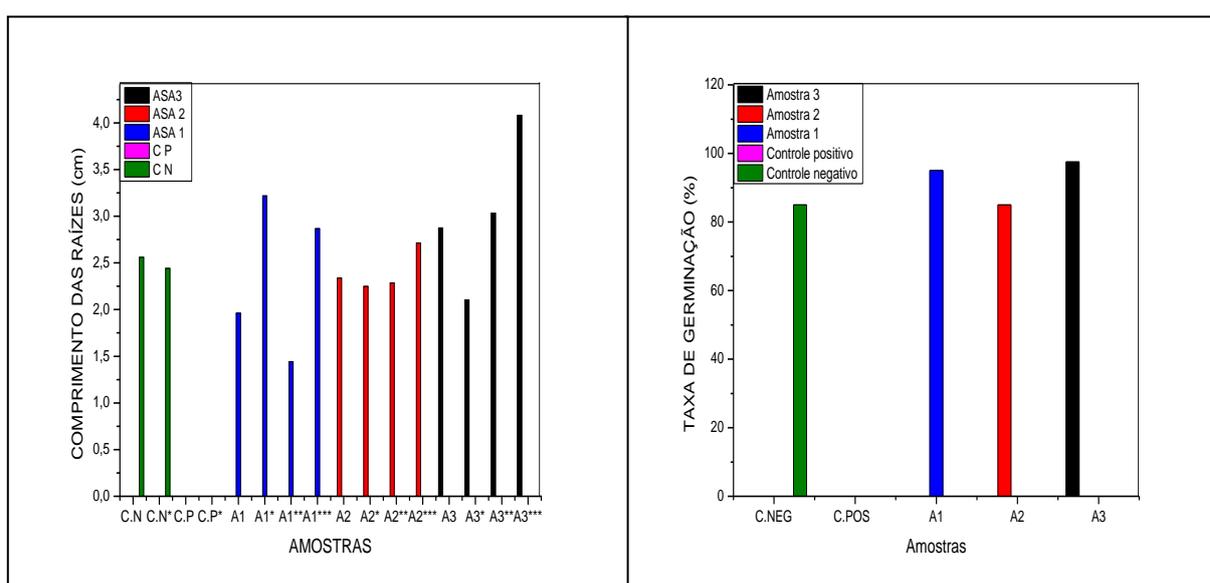
6.4.2 Matriz sedimento

Para a matriz sedimento observou-se um efeito indesejado sobre o alongamento

das raízes, onde os crescimentos médios dos experimentos em replicata possuíam coeficiente de variação muito elevado, acima de 10%, parâmetro utilizado para resultados com 90% de confiança.

Esse comportamento aleatório do crescimento das raízes das sementes pode ser conferido comparando os gráficos de crescimento de sementes e taxa de germinação, no gráfico 4.

Gráfico 4: Gráficos de crescimento médio das raízes das sementes e de grau de germinação das sementes de *Lactuca Sativa* sob efeito das amostras de sedimento.



Fonte: Autor, 2017.

A tabela 8 mostra os valores dos comprimentos médios das raízes juntamente com suas taxas de germinação e as respectivas análises estatísticas na matriz sedimento.

Tabela 8: Valores de comprimentos médios e taxa de germinação das sementes na matriz sedimento.

Amostra	Germinação média	Crescimento Médio	Desvio do crescimento	CV%
C N	85,00	2,50	0,08	3,30
ASA 1	95,00	2,37	0,81	34,33
ASA 2	85,00	2,40	0,21	8,96
ASA 3	97,50	3,02	0,81	26,93

Fonte: Autor, 2017.

A possível toxicidade nos sedimentos pode ser oriunda de efeitos gerados pela grande concentração de metais, matéria orgânica e lixos (resíduos sólidos) encontrados no sedimento analisados do açude Santo Anastácio.

7 CONCLUSÃO

Os altíssimos valores das concentrações encontrados para os metais caracterizam o sedimento do ponto de coleta ASA1 como sedimento de classe 2 (tóxico a biota), devido à alta concentração de níquel, chumbo e zinco encontrada, o que foi confirmado com o teste de fitotoxicidade. O ponto ASA2 não possui concentrações elevadas de metais e não apresentou toxicidade, como era esperado. Apesar de não ter concentrações elevadas de metais, o ponto ASA3 apresentou toxicidade. Os efeitos tóxicos apresentados no ASA3 podem ser causados devido a grande deposição de lixo sólido no sedimento ou por outro fator desconhecido que poderá ser avaliado posteriormente em outros trabalhos.

Os testes de fitotoxicidade foram de grande importância para correlacionar às elevadas concentrações de metais e matéria orgânica nos sedimentos e a toxicidade gerada frente ao elemento teste.

O resultado é preocupante e a origem das fontes de contaminação devem ser investigadas e futuramente remediadas. O nível de eutrofização elevado do Açude Santo Anastácio e a grande quantidade de matéria orgânica e fósforo despejada pelos esgotos são apontados como a grande causa da deposição dos metais nos sedimentos do açude.

Esse é o reflexo do mau uso do açude pela população, que lança toda a espécie de resíduos neste corpo hídrico. Se não forem tomadas medidas severas, em breve este reservatório estará totalmente assoreado e a fauna e flora do ecossistema poderão estar completamente comprometidas.

REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, 2012.
- AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **A qualidade da água na agricultura**. Traduzido e revisado pela Universidade Federal da Paraíba. FAO, Centro de Ciências Agrárias, 1991.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARTOLI, G. et al. Heavy metal content in sediments along the Calore river: Relationships with physical-chemical characteristics. **Journal of Environmental Management**, v. 95, n. SUPPL., p. S9–S14, 2012.
- BECKER, H. et al. **III Workshop Internacional sobre Planejamento e Desenvolvimento Sustentável em Bacias Hidrográficas – 2011 – Fortaleza**. n. 2002, 2011.
- BETTIOL, C. et al. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 5, p. 1140–1151, 2008.
- BONAI, N. et al. Distribution of metals in the sediment of the Itá Reservoir, Brazil. **Chemical Limnology**, v. 21, n. 2, p. 245–250, 1999.
- BRITO-PELLEGRINE, N. N.; Ensaio biológico com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva, pesquisa e tecnologia**, v.6, n.3, p. 219-228, 2009.
- CANELLAS, L. P. et al. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529–1538, 2001.
- CASTRO, F. J.; **Avaliação ecotoxicológica dos percolados das colunas de cinzas de carvão e de solos com cinzas de carvão utilizando *Lactuca sativa* e *Daphnia similis* como organismos teste**. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN, São Paulo, 2013.
- CLARK, M. W. et al. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicennia-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, v. 149, n. 3-4, p. 147–171, 1998.
- DASILVA, M. N. **Determinação de desreguladores endócrinos na água e nos sedimentos do açude Santo Anastácio na Cidade de Fortaleza/CE**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
- DE LIMA LEMES, M. J.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; FAUSTINO PIRES, M. A. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 13–20, 2003.
- DE, D. et al. Geoquímica. **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, n. 1, p. 35–45, 2011.
- DORNFELD, C. B. Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande

(Americana, SP). **Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo**, p. 211, 2002.

EMBRAPA et al. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. p. 230, 2011.

ESTEVEZ, F. D. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interface, 2010.

HARBISON, P. Mangrove muds - a sink and a source for trace metals. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 17, p. 246–250., 1986.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos **-DOQ-CGCRE-008**. v. Revisão:01, 2003.

M. DE A. SARAIVA et al. Sensibilização e mobilização social através da educação ambiental. **Extensão em Ação** p. 42–56, 2015.

NASSIF, S. M. L.; VIEIRA, I. G.; FERNANDES, G. D. **Fatores externos ambientais que influenciam a germinação de sementes**. Informativo Sementes do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), 1998.

OLIVEIRA, A. C. B. **Avaliação da qualidade das águas do açude Santo Anastácio**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.

OLIVEIRA, D. M. DE. **Avaliação da qualidade das águas utilizando índices ambientais e um estudo de metais em águas, sedimentos e macrófitas no Lago do Amor**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, MS. Campo Grande, 2005.

OLIVEIRA, B. **Avaliação Dos Metais Ambientalmente Disponíveis Em Amostras De Sedimento De Pontos De Captação De Água Para Abastecimento Público De Palmas, To**. São Paulo, 2012.

PICA GRANADOS, Y. **Ensayos Toxicológicos Y Métodos De Evaluación De Calidad De Aguas Estandarización, Intercalibración, Resultados Y Aplicaciones**. 1. ed. 2004.

POHLING, R. **Reações químicas na análise de água**. 1. ed. Fortaleza: Arte Visual, 2009.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

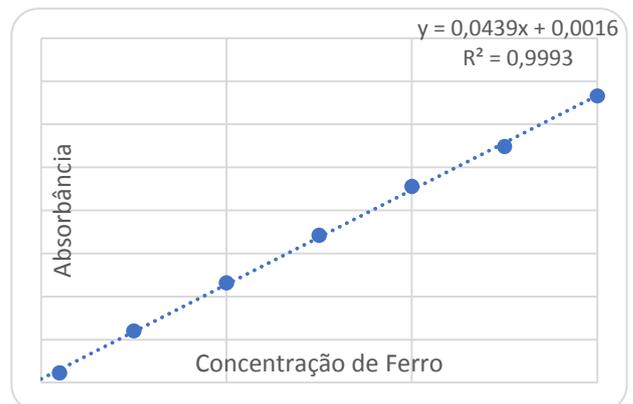
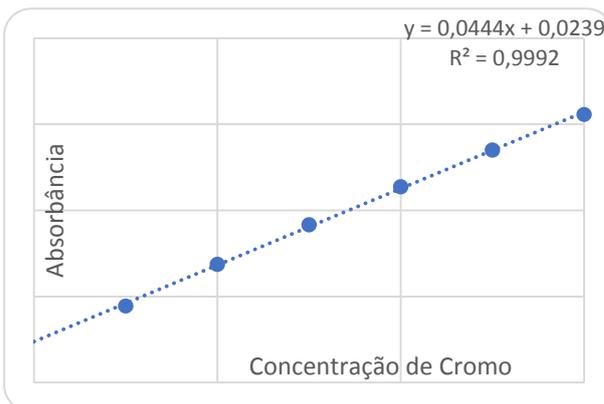
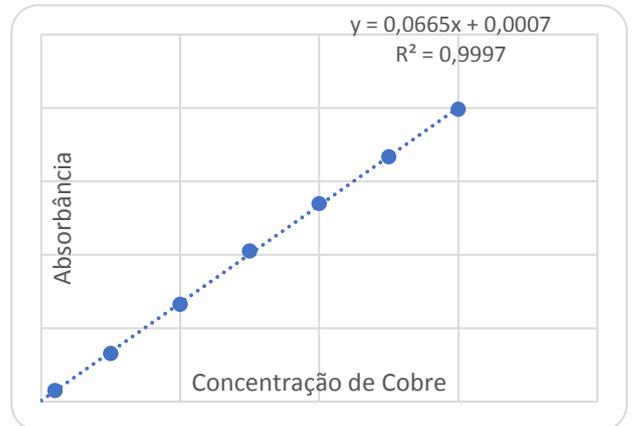
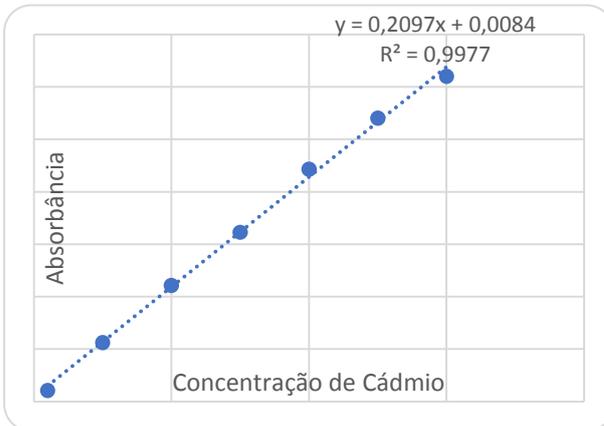
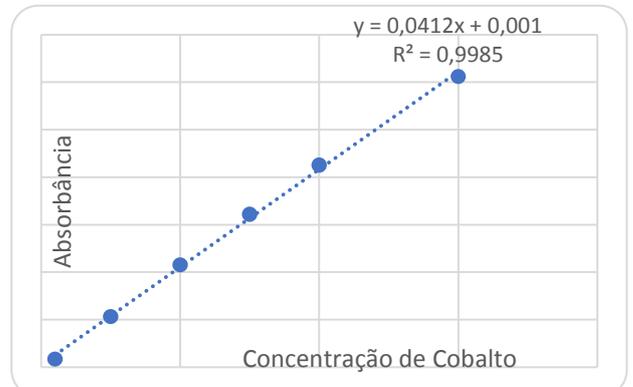
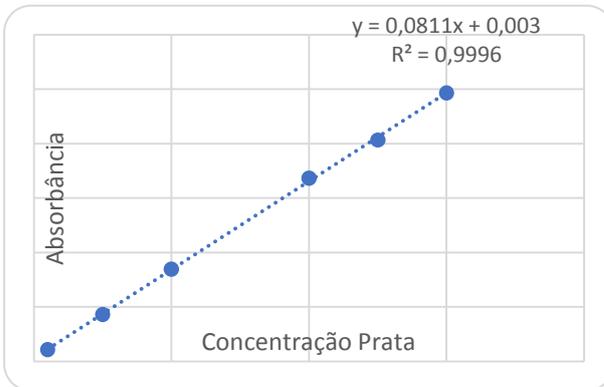
USEPA, E. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. **Test Methods for Evaluating Solid Waste**, n. February, p. 1–30, 2007.

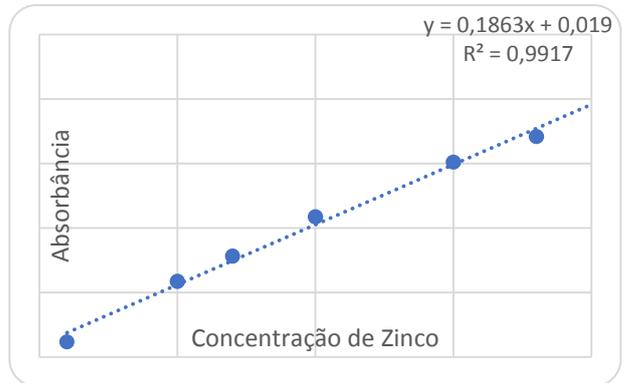
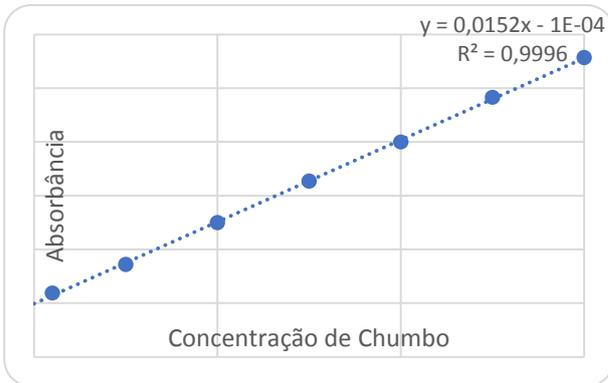
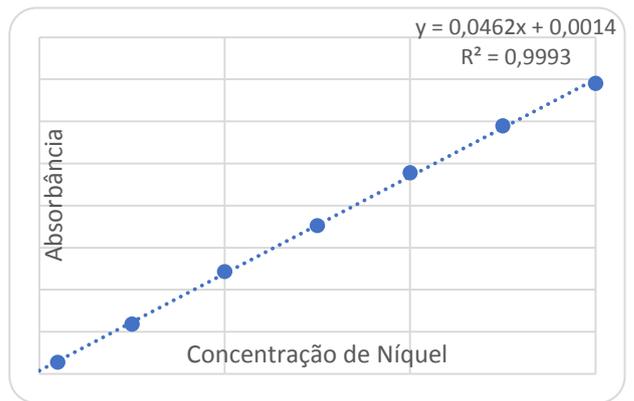
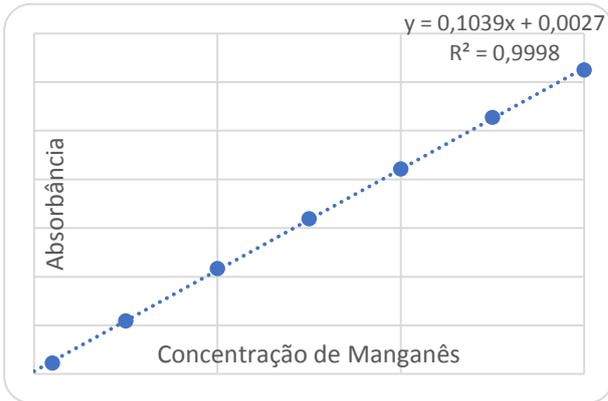
Wang, W. Root elongation method for toxicity for organic and inorganic pollutants. ***Eviron toxicol. Chem.***, v.6, n.5, p. 409-414, 1987.

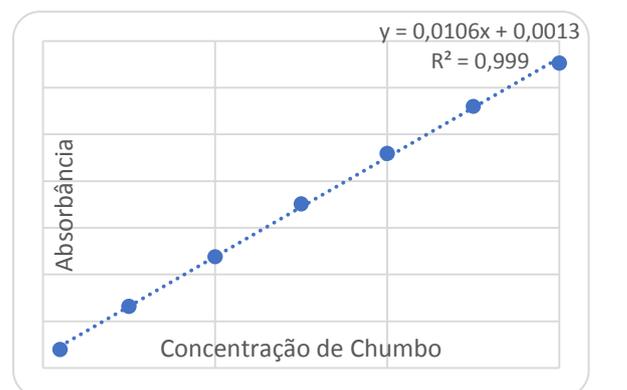
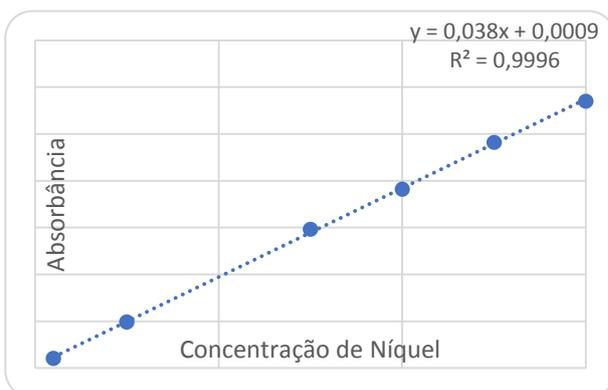
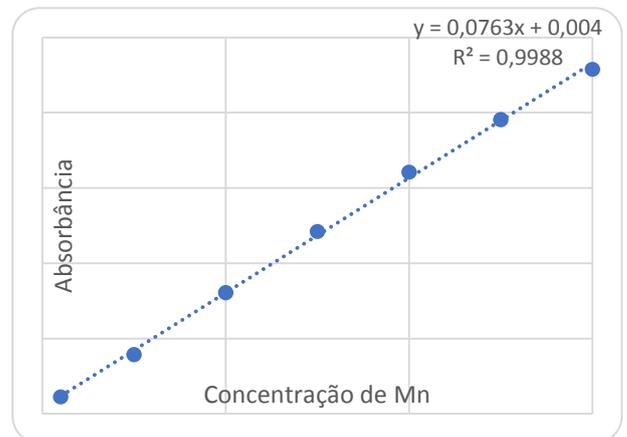
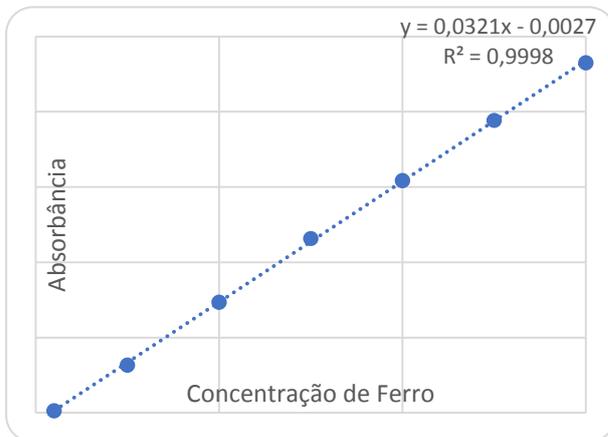
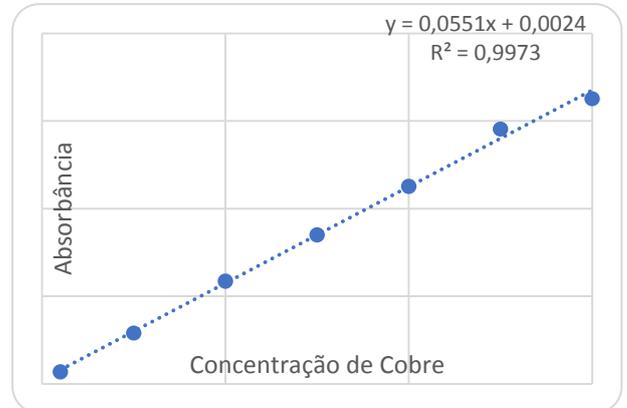
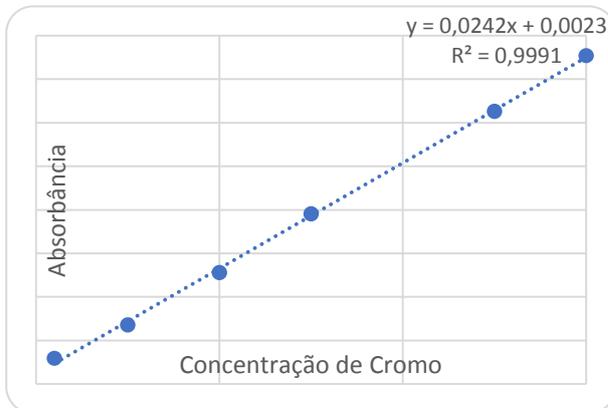
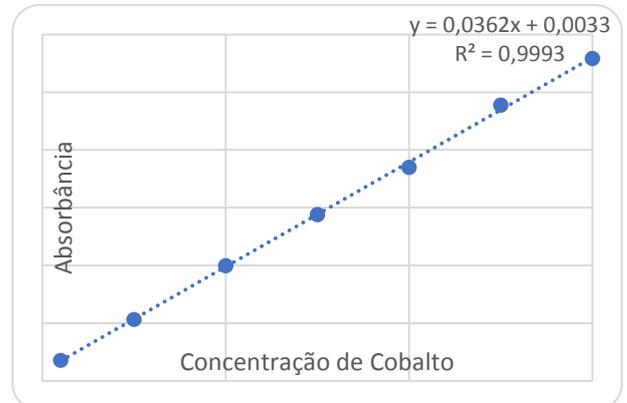
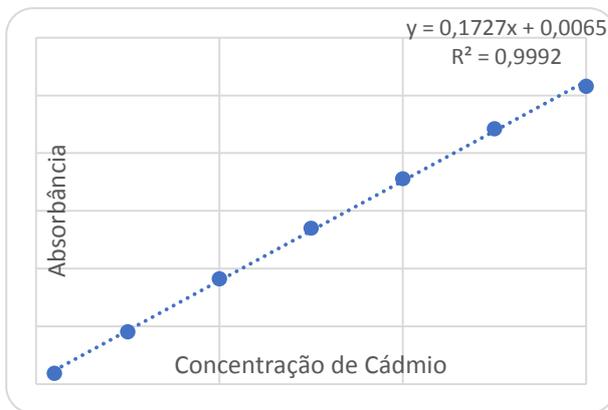
YU, K. C. et al. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4086–4094, 2001.

ANEXOS

ANEXO A - Curvas de calibração para metais pseudo-totais pelo método de absorção atômica.





ANEXO-B- Curvas de calibração para metais biodisponíveis pelo método de absorção atômica.

ANEXO-C- Dados de germinação e crescimento de raiz da análise de fitotoxicidade nas amostras de água.

Amostra	Germinação %	Alongamento das sementes (cm)									
		1,38	1,70	2,20	2,25	2,44	2,53	2,63	2,70	3,20	4,74
Água mineral	100	1,38	1,70	2,20	2,25	2,44	2,53	2,63	2,70	3,20	4,74
Água natural	90	0,00	1,17	1,20	2,77	2,83	3,15	3,20	3,25	4,41	-
NaCl 0,2 M	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaCl 0,2 M	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ASA1	70	2,96	3,38	3,38	3,80	4,10	4,20	4,34	-	-	-
ASA 1*	90	0,43	2,75	2,92	3,6	3,64	4,2	4,49	4,75	-	-
ASA 1**	100	2,22	2,3	3,21	3,44	3,8	3,9	4,14	4,28	5,14	-
ASA 1***	90	2,75	3,2	3,9	3,91	3,96	4,4	5,04	5,8	-	-
ASA 2	90	2,2	2,6	2,6	3,5	3,61	4,14	4,45	5	5,06	-
ASA 2*	90	3,07	3,15	3,18	3,2	4,42	4,5	4,73	4,8	5,04	-
ASA 2**	70	1,77	3,13	3,27	3,9	4,23	4,5	5,35	-	-	-
ASA 2***	90	1,4	3,4	3,95	4,27	4,4	4,76	4,86	5	5,16	-
ASA 3	80	0,5	3,5	3,65	3,93	4,57	4,58	5	5,7	-	-
ASA 3*	90	1,8	1,95	2,76	3,1	3,4	4,65	4,69	5,01	5,2	-
ASA 3**	90	1,13	3,1	3,37	3,89	4,1	4,35	4,35	4,48	-	-
ASA 3***	100	2,58	3	3,2	3,37	3,37	3,4	3,84	3,9	4,36	4,6

ANEXO-D- Dados de germinação e crescimento de raiz da análise de fitotoxicidade nas amostras de sedimento.

Amostra	Germinação %	Alongamento das sementes (cm)									
		0	2,45	2,68	2,72	2,9	3,05	3,24	3,43	-	-
Água mineral	80	0	2,45	2,68	2,72	2,9	3,05	3,24	3,43	-	-
Água natural	90	0	1,17	1,2	2,77	2,83	3,15	3,2	3,25	4,41	-
NaCl 0,2 M	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaCl 0,2 M	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ASA1	90	1,4	1,54	1,68	1,75	1,85	2,05	2,16	2,38	2,85	-
ASA 1*	90	2,85	3	3	3,13	3,15	3,28	3,38	3,4	3,77	-
ASA 1**	100	1	1,3	1,35	1,4	1,45	1,5	1,5	1,58	1,6	1,75
ASA 1***	100	1,9	1,9	2,55	2,67	3	3,2	3,3	3,5	3,77	0
ASA 2	100	1,84	1,97	2	2,18	2,2	2,24	3,7	2,68	2,87	2,89
ASA 2*	70	0,3	1,93	2,1	2,45	2,5	2,9	-	-	-	-
ASA 2**	90	0,65	1,6	1,7	2,1	2,6	2,66	2,82	3,15	3,28	-
ASA 2***	80	1,68	1,96	2,3	2,32	2,37	3,2	3,67	4,2	-	-
ASA 3	100	2,52	2,73	2,75	2,75	2,8	2,93	3	3	3,1	3,17
ASA 3*	100	0	1,78	2,1	2,13	2,23	2,3	2,4	2,5	2,65	2,94
ASA 3**	100	2,1	2,5	2,7	2,7	2,95	3,1	3,33	3,55	3,7	-
ASA 3***	90	2,23	3,2	3,6	3,9	4,5	4,7	4,8	4,8	5	-