



## TEMA 19

# TOXICOLOGÍA AMBIENTAL

**ESTIMACIÓN DE FRECUENCIAS DE GÉNERO *Brachiaria* EN CAMPO Y SUS  
CONTENIDOS BIOACUMULADOS DE CADMIO Y PLOMO, EN TEJIDOS  
VEGETALES DE RAÍZ, TALLO Y HOJAS EN LA REGIÓN PETROLERA DEL  
MAGDALENA MEDIO COLOMBIANO.**

***ESTIMATION OF FREQUENCY OF GENDER *Brachiaria* ON FIELD AND ITS  
CONTENTS BIOACCUMULATED OF CADMIUM AND LEAD IN PLANT TISSUES  
ROOT, STEM AND LEAVES IN THE OIL REGION OF THE COLOMBIAN MIDDLE  
MAGDALENA***

**Manuel J. Peláez<sup>1</sup>  
Eyder D. Gómez L<sup>2</sup>  
Fanor Casierra P.<sup>3</sup>**

**Abstract**

*In the Middle Magdalena in Colombia together in the same places two economic activities: intensive livestock and petrochemical industry consolidated. This creates direct detriment against the first (meat industry) and indirectly in Public Health, a latent danger for the high incidence of effluents as toxic heavy metals cadmium and lead that pollute the soils. Inventory pasture was performed in this region in transects 100, 500, 2500 and 5000 meters from the source of contamination discriminated as Wells in Yondó (Antioquia), refinery crude and academic campus of the University of Peace the last two in the city of Barrancabermeja (Santander). The results highlighted a high frequency of representatives of the Poaceae family and its genera *Brachiaria* spp. The information is interpreted in the first three components, where the variables with the greatest weight soil depth were 5 to 30 cm; type of pasture dominance of introduced species and transect relative to the focal length of the sources of contamination.*

**Key words:** abiotic stress, anthropogenic pollution, Cd and Pb, *Brachiaria* spp.

---

<sup>1</sup> Centro de investigación en Sanidad Vegetal y Bioinsumos. Universidad de Pamplona (Colombia)\*

<sup>2</sup> Departamento de Ciencias Agrícolas. Universidad Nacional de Colombia sede Palmira.

<sup>3</sup> Departamento de Agronomía. Universidad Tecnológica y Pedagógica de Colombia (UPTC), Tunja (Colombia)

\* Manuel José Peláez Peláez: Centro de Investigación en Sanidad Vegetal y Bioinsumos (CISVEB). Universidad de Pamplona, Pamplona Km 1. Vía Bucaramanga barrio el Buque, Pamplona Norte de Santander (Colombia). Teléfono 097 568 53 03 extensión 208. Código postal 540001-540019. Email: manuelypeláez@unipamplona.edu.co.

## Resumen

En el Magdalena Medio en Colombia confluyen en los mismos sitios dos actividades económicas: una ganadería intensiva y una consolidada industria petroquímica. Esto propicia en detrimento directo en contra de la primera (industria de cárnicos) e indirectamente en la Salud Pública, un peligro latente por la alta incidencia de efluentes como los metales pesados tóxicos Cadmio y Plomo que contaminan estos suelos. Se realizó un inventario de pasturas en esta región en transectos a 100, 500, 2500 y 5000 metros, a partir de los focos de contaminación discriminados como pozos en Yondó (Antioquía), refinería de crudo y el Campus académico de la Universidad de la Paz, estos dos últimos en la ciudad de Barrancabermeja (Santander). Los resultados destacaron, una alta frecuencia de representantes de la familia Poaceae y de sus géneros de *Brachiaria* spp. La información se interpretó en los tres primeros componentes, donde las variables con mayor peso fueron la profundidad del suelo a 5 y 30 centímetros; tipo de pastura con predominio de las especies introducidas y el transecto en relación a la distancia focal de las fuentes de contaminación.

**Palabras claves:** *Brachiaria* spp, estrés abiótico, Cd y Pb, contaminación antrópica.

## Introducción

La contaminación ambiental generada por explotación de un recurso no renovable como el petróleo, ocasiona una alta emisión de tóxicos como los metales pesados que con el paso del tiempo afectan la sanidad de diferentes agroecosistemas con repercusiones en toda la red trófica (Hernández y Pastor, 2008; Sánchez y Nadal, 2007). Estas industrias extractivas originan persistencia y acumulación de metales pesados como Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Plomo (Pb), Vanadio (V), Zinc (Zn), Mercurio (Hg) y Molibdeno (Mo) entre otros, en suelos y en poblaciones animales y vegetales (Becerril et al., 2007). La región del Magdalena Medio en Colombia, no solo es reconocida por sus actividades extractivas y de refinamiento de crudo. También es conocida por sus vocaciones ganaderas especialmente bovinas y caprinas, con enlaces comerciales de la cadena de cárnicos en buena parte del país. Los agroecosistemas más establecidos son las pasturas tropicales, que se caracterizan por una alta población de gramíneas que son especies que se han adaptado a estos suelos metalíferos con un alto contenido de Aluminio (Casierra, 2002), sin embargo no son muchos los trabajos donde se mencionen que niveles de acumulación de metales puedan presentar estas poblaciones vegetales y su significado ecológico-funcional en el trópico, en la medida que relacione estrés y adaptación, en referencia a niveles de organización, gradientes ambientales, tolerancia y adaptación (Sullivan, 1999). Sin embargo, hay un vacío en el conocimiento relacionado con estrés por presencia y bioacumulación de metales pesados tóxicos en estos agroecosistemas forrajeros, a nivel de trópico, cuando existe un factor predisponente como es una actividad antropogénica. Por citar un ejemplo, una fuente emisora de contaminantes como lo es una industria petroquímica (exploración, refinación y comercialización), la casuística se rompe al no dilucidarse los factores causales de una epidemia que recomiende una acción preventiva.

Se presentó en esta investigación los siguientes objetivos:

1. Estimar frecuencias de pasturas tropicales como *Brachiaria* en la región, adaptadas a suelos metalíferos.
2. Con las frecuencias de géneros botánicos principalmente de *Brachiaria*, se determinaron análisis sobre los contenidos de Cadmio y Plomo en diferentes tejidos vegetales.

## Materiales y métodos

**Localización.** El estudio se llevó a cabo en los municipios de Yondó y Barrancabermeja en el Magdalena Medio Colombiano (fase de campo) y en la Universidad Nacional de Colombia en la Sede de Palmira se cumplió la fase de laboratorio (diagnóstica).

**Toma de muestras y procedimiento experimental.** Para la recolección de las muestras vegetales y de suelo, se tomó muestreos durante la estación seca del mes de junio del año 2013. Se estableció para cada corredor petrolífero y para el testigo se delimitó un transecto en relación a la distancia desde el foco central de las operaciones de la refinería de ECOPEPETROL en el campo del Centro en Barrancabermeja, en los campos de Casabe sobre los pozos de exploración y sobre los predios de la Universidad de la Paz (Unipaz), respectivamente, a distancias (transectos) de 50 metros, 500 metros, 2500 metros y 5000 metros. En cada sitio donde fue fijado el muestreo se tomó suelo a dos

profundidades de 5 y 30 centímetros respectivamente, cada sitio georeferenciado debidamente. En el estudio exploratorio para determinar presencia y niveles de metales pesados, análisis de suelo y de tejido vegetal de las pasturas tropicales encontradas, se recolectaron por triplicado para cada punto del transecto, se analizó los diferentes tipos y usos del suelo en la finca y los límites que estos suelos tienen dentro del paisaje para definir las unidades y subunidades de muestreo (pendiente, material parental, uso, manejo). Se buscó siempre que las muestras fueran preferiblemente homogéneas en cada agroecosistema y que estuviera determinado por paisaje de pastura tropical, siguiendo los criterios de Halffer *et al.*, (2005). Las muestras de suelo, fueron tomadas siguiendo las recomendaciones de Brady y Weil, (2008), buscando que las muestras de suelo fueran a su vez un componente de varias submuestras tomadas aleatoriamente en el campo. El tamaño de la muestra ideal en el transecto se estableció con un nivel de seguridad del = 95%, con precisión igual al 3%, con un  $p \leq 0,05$ . La intervención antrópica fue estimada con la presencia de los metales contaminantes que se encontraron en los corredores propios los doce sitios inventariados, en sus niveles vegetación y uso de suelo agrícola. Los metales pesados tóxicos cadmio y plomo, en las muestras de suelos se determinaron con base en tomar para el análisis de química analítica, aproximadamente un kilogramo de tierra extraída con un extractor o “corer” metálico a una profundidad entre 5 y 30 centímetros. La muestra, se extrajo de varias partes del suelo donde se había evidenciado la presencia de bovinos pastoreando. El material edáfico, se empaco en bolsas plásticas secas, se sellaron y se procesaron en el laboratorio de fisiología vegetal, donde se procesaron las muestras con la ayuda de un espectrofotómetro de absorción atómica marca (Varian Spectra AA- 20FS) utilizado para la determinación de los metales, este aparato está equipado con una lámpara de cátodo hueco, apropiada para cada elemento, y una lámpara de deuterio para la corrección de fondo. Las condiciones analíticas para la cuantificación de los metales “pseudo-totales” mediante EAA-llama.

### **Análisis estadístico.**

Para los géneros de *Brachiaria*, la información contenida en los datos sobre persistencia de los metales pesados Cadmio y Plomo en suelos y sus contenidos a nivel de bioacumulación en campo en los tejidos vegetales raíz, tallo y hojas, se analizó para la bioacumulación del metal en la planta recolectada, en los factores: Zona (corredor), Transecto (distancia focal) y especies de *Brachiaria*, explorando las relaciones entre tres variables en una gráfica individual.

### **Resultados y discusión**

El Inventario de pasturas tropicales adaptadas a suelos con presencia de metales pesados como Cadmio y Plomo, en zonas con actividad petrolera en la región del Magdalena Medio en Colombia, arrojó en estos resultados exploratorios que en dichos corredores ecológicos hay agroecosistemas de pasturas de trópico bajo dinámicos con una alta inversión en semovientes en las inmediaciones tanto de pozos como en la refinería, Figura1a y 1b, caracterizados con suelos pobres en nutrientes, con bajos contenidos sobre todo de fósforo siendo este nutriente muy poco aprovechable por las pasturas establecidas en estos suelos extremadamente ácidos (Canchila *et al.*, 2010). Se muestran los resultados de frecuencia para las siete especies del género *Brachiaria* en zonas y transectos, aparece en un primer nivel discriminado por corredores ecológicos que esencia son mismas zonas de estudio la refinería, los pozos y el testigo la Universidad de la Paz; en un segundo nivel los transectos o distancias al foco de contaminación (100 mt, 500 mt, 2500mt y 5000mt), y en un tercer nivel apilado en colores las siete especies de pasturas, mostrando como se agrupaban estas especies de acuerdo a grado de contaminación (Figura 2). Siendo muy representativo que en la zona de refinería se agrupaban en todos sus transectos solo dos especies, dominadas por *B. decumbens*, alternando para esta zona con *B. humidicola* y *B. brizantha*. En la zona de los pozos y en el testigo se presenta mayor frecuencia de otras especies de este género.

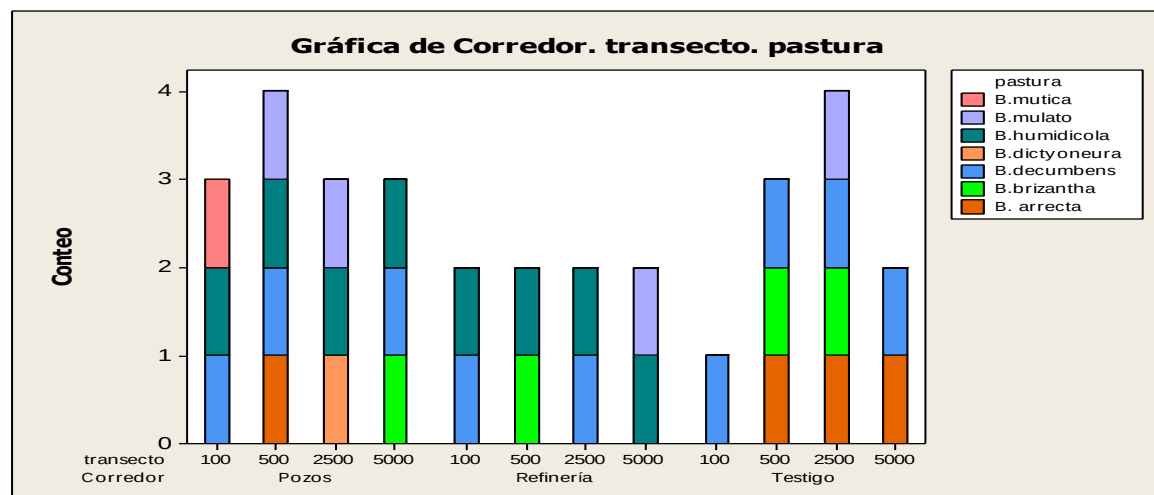
En el cuadro 2, aparece un panorama global de la información exploratoria, donde aparecen los valores encontrados para disponibilidad de metales pesados en los suelos en las variable distancia horizontal desde los focos por transectos en metros (100, 500, 2500 y 5000) y la variable vertical definida como profundidad de suelo a 5 y 30 cm respectivamente, para cada uno de los doce sitios muestreados. Aparecen los datos totales de metales pesados y se deja como referencia comparativa los niveles que se reportan como permisibles y tóxicos para estos metales tanto en suelo como en vegetales, tomado el pasto como otro cultivo.

En estas zonas de refinería y de pozos de exploración en el Centro (Barrancabermeja) y Casabe en (Yondó), una vez que emiten estos metales tóxicos se bioacumulan en estas poáceas y pueden permanecer en el ambiente durante muchos años (Arroyave *et al.*, 2010). Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación, como lo reportado en los trabajos de Martínez y otros (2013), para esta región.



**Figura 1.** Bovinos pastoreando en inmediaciones de los focos de contaminación.

Este estudio corrobora el dominio de las especies de *Brachiaria* para los tres corredores, explicar las razones del éxito de estas pasturas tropicales, es su mejor adaptación a condiciones de estrés por sequía como *B. humidicola* (Borgues *et al.*, 2012), a suelos inundados como *B. radicans* (Jiménez *et al.*, 2010), suelos pobres y ácidos como *B. humidicola*, *B. decumbens* y *B. mulato* (Canchila *et al.*, 2011), con una alta resistencia a cargas animales, *B. humidicola* y *B. brizantha* (Lazcano, 2002), esto se corrobora en las Figuras 1 a y 1b. Sumado a síntesis de los análisis de suelo referentes de fincas en la zona mencionados por tener textura, franco-arenosa, (acidez) entre 4.2 y 4.9, baja fertilidad, con saturación de aluminio que van desde trazas hasta 83% donde otros pastos no crecen. Además muy tolerantes a suelos húmedos y encharcados, alternados con sequías cortas, en esta región interandina donde las precipitaciones pueden oscilar entre zonas desde áreas secas hasta húmedas, de 0 hasta 800 msnm con precipitaciones de 1,000 a 4,000 mm anuales. Las pasturas de trópico bajo introducidas como *Brachiaria*, han mostrado tolerancia por estos ambientes metalíferos, por consiguiente la frecuencia de este tipo de pastura puede considerarse una amenaza para la biodiversidad, que conlleva a la pérdida de numerosas arvenses nativas que prestan un servicio ambiental, lo cual es evidente en estas zonas, donde se desarrolló este estudio (Esquivel, 2007).



**Figura 2.** Frecuencias de especies de *Brachiaria* por zona y por transecto.

Algunos autores como McPeck, (2007), afirman que hay una relación directa entre diversidad y número de especies, respondiendo a un modelo logarítmico, en los cuales los indicadores de diversidad podrían modificarse en escalas cortas de tiempo con pocas especies. La presente investigación, mostro la pobreza de comunidades florísticas como resultado de una fuerte fluctuación en el número de especies, si se mira la zona testigo que presento los mayores números de individuos. Los agroecosistemas de pastura estable como el corredor (control de esta investigación, predios de la Universidad de la Paz), llega a ser imperceptible a la contaminación como las rutinas agrarias en ausencia de infraestructura petrolera, aunque si presentó tráfico vehicular nutrido (en algunos casos hacia las zonas petroleras), por lo que en realidad esta es una zona de transición. Esto quiere decir que los índices no detectan efectos de contaminantes en bajas concentraciones, mientras los valores medios pueden pasar desapercibidos respecto a las variaciones aleatorias de la comunidad y del muestreo, (Villanueva *et al.*, 2008). Esto coincide a lo hallado por Carrillo en el (2005) y Carrillo y otros en el (2006), quienes detectaron niveles relativamente bajos de metales pesados en las zonas de transición en agroecosistemas cercanos a explotaciones mineras en México. Solo cuando las variables ambientales son grandes los índices si están en capacidad de reconocer las alteraciones sobre la comunidad como se observó en el en el corregimiento del Centro (llamado aquí refinería). Para el caso de Yondó (pozos), y sus valores medios no permitieron reconocer la fase inicial del deterioro del ecosistema natural y de la contribución del agroecosistema pastoril por sí mismo (Nedelkoska & Doran 2000). Donde estos géneros por ellos mismos han sido exitosos ante las situaciones de presión ambiental que les ha rodeado (Boularbah, et al., 2006).

Hay en el análisis de estas variables relaciones cualitativas y cuantitativas, de causa-efecto que se dan entre las poblaciones vegetales y su entorno. Esto no es un proceso a corto tiempo, se requiere condicionar sus estructuras anatómicas y morfológicas a la situación de estrés (Lasat, 2000). En Yondó, es donde se presentó los mayores bioindicadores de concentración de Plomo para todas las especies. Tanto en la distancia focal como en la zona presentaron un efecto estadísticamente significativo sobre la bioacumulación de Pb en las hojas, con un 95,0% de nivel de confianza. En los campos de la refinería, y en los transectos de 100 y 500 metros es donde se presentó los mayores gradientes de contaminación de Plomo en las hojas. Para el caso del Cd en tallos la bioconcentración mayor involucra tanto la refinería como los pozos, y en el caso de la acumulación de Cd en las raíces (Lozano et al, 1997).

Estos gradientes de bioacumulación, abarcaron una zona más amplia y tendieron a acumularse en transectos muchos más distantes, en relación a los otros dos componentes. Lo que nos puede indicar de que en estas especies, posiblemente la bioacumulación se mantenga en casos de existir fuentes de contaminación, y que preferiblemente se acumulan en las raíces.

Para el caso de las hojas y los mismos tallos que presentan bioacumulación menor, presentados en los transectos a 2500 metros distantes al foco, se puede dar bioacumulación por encima de 0.2 ppm, lo cual podría generar problemas de biomagnificación en las cadenas trópicas (Becerril et al., 2007).

Para el caso de la bioacumulación de Pb en estos componentes vegetales se aprecia como este metal se bioacumula en las raíces preferentemente, y después en los tallos, a concentraciones muy altas, lo que coincide con las investigaciones realizadas por investigadores como Ruiz y Hernández (2012) en maíz, en donde concluyen que las altas exposiciones de las plantas de maíz a elementos como Cu y Pb, reducen significativamente su crecimiento y ocasionan una rápida inhibición en el desarrollo de las raíces.

En las hojas, esta bioacumulación es menor y solo es considerable para la zona de refinería a 100 metros. El efecto disminuye con la distancia. No obstante, para el caso del metal Cd no hay decremento notorio. A su vez, para el caso del Pb en las raíces, solo en los transectos por encima de los cuatro mil metros, comienza a disminuir el problema. Sin embargo, este metal aunque persiste en los tallos, no alcanza valores de bioacumulación importantes en las hojas, posiblemente esto denoté, la poca movilidad de este metal (Leung et al., 2007).

**Cuadro 1.** Resumen de resultados de bioacumulación de cadmio y plomo, por estructura vegetal y por transectos biológicos horizontales y verticales, en relación a los focos de contaminación.

| Transectos biológicos (distancias hacia los focos de contaminación) |                    |                    |                                                                                                                                                                                                     |               |               |               |                                                                                                                                                                                                |              |             |              |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| Corredor                                                            |                    |                    | Cadmio (mg/kg)                                                                                                                                                                                      |               |               |               | Plomo (mg/kg)                                                                                                                                                                                  |              |             |              |
|                                                                     |                    |                    | 100                                                                                                                                                                                                 | 500           | 2500          | 5000          | 100                                                                                                                                                                                            | 500          | 2500        | 5000         |
| Zona de Refinería. El Centro ( B/bermeja, Santander)                | En vegetales       | Hojas              | 0,88                                                                                                                                                                                                | 0,61          | 0,75          | 0,42          | 3,34                                                                                                                                                                                           | 2,98         | 2,29        | 2,04         |
|                                                                     |                    |                    | (0,55-1,2)                                                                                                                                                                                          | (0,22-1,13)   | (0,21-1,22)   | (0,16-4,44)   | (1,16-4,44)                                                                                                                                                                                    | (1,06-4,34)  | (0,48-4,36) | (0,27-4,42)  |
|                                                                     |                    | Tallo              | 1,06                                                                                                                                                                                                | 0,52          | 0,47          | 0,42          | 5,36                                                                                                                                                                                           | 4,73         | 3,5         | 3,16         |
|                                                                     |                    |                    | (0,23-1,34)                                                                                                                                                                                         | (0,25-1,02)   | (0,24-0,66)   | (0,12-1,21)   | (1,65-7,36)                                                                                                                                                                                    | (2,01-7,79)  | (0,75-6,78) | (0,67-5,91)  |
|                                                                     |                    | Raíces             | 1,4                                                                                                                                                                                                 | 0,92          | 1,04          | 0,54          | 7,36                                                                                                                                                                                           | 7,51         | 4,45        | 4,56         |
|                                                                     |                    |                    | (0,9-1,72)                                                                                                                                                                                          | (0,6-1,32)    | (0,75-1,53)   | (0,29-1,21)   | (1,88-11,43)                                                                                                                                                                                   | (2,98-11,42) | (1,15-8,02) | (0,99-10,08) |
|                                                                     | Total en la planta | 3,35 (             | 2,06                                                                                                                                                                                                | 2,27          | 1,39          | 16,07         | 15,23                                                                                                                                                                                          | 10,25        | 9,78        |              |
|                                                                     | En suelos          | 5 cm prof suelo    | 20,07                                                                                                                                                                                               | 19,66         | 12,34         | 7,1           | 794,04                                                                                                                                                                                         | 419,31       | 280,42      | 178,45       |
| 30 cm prof suelo                                                    |                    | 2,2                | 1,7                                                                                                                                                                                                 | 1,1           | 0,87          | 67,53         | 58,45                                                                                                                                                                                          | 41,58        | 40,54       |              |
| Zona Pozos Casabe (Yondó, Antioquia)                                | En Vegetales       | Hojas              | 1,36                                                                                                                                                                                                | 0,62          | 0,44          | 0,58          | 1,88                                                                                                                                                                                           | 1,37         | 1,58        | 1,91         |
|                                                                     |                    |                    | (0,36-2,08)                                                                                                                                                                                         | (0,27-0,92)   | (0,14-0,83)   | (0,19-0,97)   | (1,19-3,84)                                                                                                                                                                                    | (0,36-2,82)  | (0,17-4,2)  | (0,15-4,37)  |
|                                                                     |                    | Tallo              | 1,93                                                                                                                                                                                                | 0,77          | 0,54          | 0,58          | 4,23                                                                                                                                                                                           | 3,66         | 3,1         | 3,81         |
|                                                                     |                    |                    | (1,03-3,37)                                                                                                                                                                                         | (0,27-1,23)   | (0,19-0,90)   | (0,15-1,22)   | (5,77-11,45)                                                                                                                                                                                   | (0,58-8,24)  | (0,5-5,47)  | (0,34-9,87)  |
|                                                                     |                    | Raíces             | 2,83                                                                                                                                                                                                | 1,69          | 1,01          | 0,95          | 6,82                                                                                                                                                                                           | 5,92         | 4,97        | 6,29         |
|                                                                     |                    |                    | (1,62-6,18)                                                                                                                                                                                         | (0,6-3,11)    | (0,56-1,92)   | (0,25-1,86)   | (5,38-20,49)                                                                                                                                                                                   | (0,99-11,76) | (1,23-12,3) | (0,91-19,99) |
|                                                                     | Total en la planta | 6,13               | 3,09                                                                                                                                                                                                | 1,95          | 2,09          | 13,16         | 10,97                                                                                                                                                                                          | 9,66         | 12,02       |              |
|                                                                     | En suelos          | 5 cm prof suelo    | 18,9                                                                                                                                                                                                | 12,13         | 8,62          | 7,99          | 780,67                                                                                                                                                                                         | 590,61       | 267,78      | 161,01       |
|                                                                     |                    | 30 cm prof suelo   | 2,29                                                                                                                                                                                                | 1,23          | 1,03          | 1,01          | 24,98                                                                                                                                                                                          | 23,55        | 14,98       | 12,67        |
|                                                                     |                    | Hojas              | 0,01                                                                                                                                                                                                | 0,014         | 0,024         | 0,02          | 1,01                                                                                                                                                                                           | 1,12         | 1,32        | 1,02         |
|                                                                     |                    |                    | (0,003-0,013)                                                                                                                                                                                       | (0,005-0,018) | (0,02-0,038)  | (0,012-0,021) | (0,64-1,45)                                                                                                                                                                                    | (0,76-1,48)  | (0,66-1,65) | (0,52-1,44)  |
|                                                                     |                    | Tallo              | 0,015                                                                                                                                                                                               | 0,022         | 0,028         | 0,032         | 1,34                                                                                                                                                                                           | 1,84         | 1,64        | 1,42         |
|                                                                     |                    |                    | (0,008-0,012)                                                                                                                                                                                       | (0,002-0,032) | (0,01-0,042)  | (0,012-0,098) | (0,78-1,78)                                                                                                                                                                                    | (0,78-1,78)  | (0,88-1,76) | (0,98-1,78)  |
|                                                                     | En vegetales       | Raíces             | 0,02                                                                                                                                                                                                | 0,028         | 0,03          | 0,034         | 1,72                                                                                                                                                                                           | 1,92         | 1,82        | 1,9          |
|                                                                     |                    |                    | (0,006-0,028)                                                                                                                                                                                       | (0,016-0,044) | (0,026-0,039) | (0,024-0,086) | (0,96-2,14)                                                                                                                                                                                    | (0,96-2,14)  | (0,99-2,02) | (0,96-2,04)  |
|                                                                     |                    | Total en la planta | 0,045                                                                                                                                                                                               | 0,064         | 0,082         | 0,086         | 4,07                                                                                                                                                                                           | 4,88         | 4,78        | 4,34         |
|                                                                     |                    |                    | (0,017-0,053)                                                                                                                                                                                       | (0,023-0,094) | (0,056-0,10)  | (0,048-0,99)  | (2,38-5,37)                                                                                                                                                                                    | (2,5-5,4)    | (2,53-5,27) | (4,46-5,16)  |
|                                                                     |                    | En suelos          | 5 cm prof suelo                                                                                                                                                                                     | 1,11          | 0,93          | 0,78          | 0,21                                                                                                                                                                                           | 21,99        | 23,43       | 20,78        |
| 30 cm prof suelo                                                    |                    |                    | 0,11                                                                                                                                                                                                | 0,1           | 0,11          | 0,12          | 16,87                                                                                                                                                                                          | 14,07        | 14,8        | 12,96        |
| Valor de referencia a nivel internacional, para vegetales en mg/kg  |                    |                    | 0,1-2,4 ( Bowen,1979; Azcue,1993); 0,05 - 0,2 (Kabata y Pendas, 2004). Tolerable para cultivos agrícolas 0,05-0,5 mg/kg (Kabata y Pendas, 2004); excesivo o tóxico 5 - 30 (Kabata y Pendas, 2004)   |               |               |               | 0,2 - 20 ( Bowen,1979; Azcue,1993); Rango normal 5 - 10 ( Kabata y Pendas, 2004). Tolerable en cultivos agrícolas 0,05 - 10 ( Kabata y Pendas, 2004). Tóxico 30 - 300 ( Kabata y Pendas, 2004) |              |             |              |
| Valor de referencia a nivel internacional para suelos en mg/kg      |                    |                    | <0,01-2: suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al, 1993); 0,44 suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992); 0,22: suelos cultivados de Francia (Baize, 1997) |               |               |               | 7,5-135: suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al, 1993); 85 : suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1991); 100 - 400: suelos, nivel tóxico (Kabata Pendas y Pendas, 1984).  |              |             |              |

Las consecuencias de estos resultados saltan a la vista como quiera que se expone un problema ambiental con repercusiones en la Salud Pública de Vegetales, animales y de humanos Peláez (2013). En estas zonas de refinería y de pozos de exploración en el Centro (Barrancabermeja) y Casabe en (Yondó), una vez que emiten estos metales tóxicos se bioacumulan en estas poáceas y pueden permanecer en el ambiente durante muchos años (Arroyave et al., 2010). Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación (Alcocer et al., 2007), como lo reportado en los trabajos de Martínez y otros (2013), para esta región.

## CONCLUSIONES

En el Magdalena Medio Colombiano confluyen actividades industriales y agropecuarias, que arrojan al ambiente metales tóxicos como Plomo y Cadmio, que contaminan los suelos y agroecosistemas de pastura tropical con dominancia de las especies *Brachiaria* especialmente *humidicola* y *decumbens*, las cuales se muestran como tolerantes a estos ambientes metalíferos, presentando altos contenidos de estos metales en sus estructuras vegetales, principalmente en las raíces. Quedo demostrado la adaptación de las pasturas *brachiarias* a estos suelos con persistencia alta de metales pesados en su primeros 5 centímetros, por consiguiente estas presentan bioacumulación de Cd y Pb sobre todo en sus sistemas radicales.

## BIBLIOGRAFIA

- Alcocer V. M.; Castellano, A.; Herrera, F.; Chel L. Y Betancur D. (2007). Detección de metales pesados y dicloro difenil triclor etano en músculos y órganos de bovinos. En: Yucatan. Tec Pecu Mex; 45(2): 237-247.
- Arroyave Q, Catalina., Araque M., Pedronel, y Carlos A. Peláez J. (2010). Evaluación de la bioacumulación y toxicidad de cadmio y mercurio en Pasto Llanero (*Brachiaria Dictyoneura*). Vitae. Volumen. 17. Numero 1.
- Becerril, J. M., Barrutia O., García Plazaola J. I., Hernández A., Olano J. M., Garbisu C. (2007). Especies nativas de suelos contaminados por metales: aspectos ecofisiológicos y su uso en fitorremediación. Revista Ecosistemas. 2007/2. España.
- Boularbah A., Schwartz C., Bitton G., Abouddrar W., Ouhammou A. y Louis Morel J. (2006). Heavy metal contamination from mining sites In South Morocco; 2. Assessment of Metal Accumulation and Toxicity in Plants. Chemosphere, 63, 811-817.
- Brady, C & Weil R, R. (2008). The nature and properties of soil. Edition: Hardcover. Prentice Hall. 990 p.
- Canchila, E.R.; Mildrey, F.; Ojeda, R.; Machado, y.; Canchila, N. (2010). Dinámica de crecimiento de 24 accesiones de *Brachiaria spp.* Pastos y Forrajes V.33 N.4 Matanzas Oct.-Dic.
- Carrillo-González R., Y González-Chávez M.C.A. (2006). Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. Environ. Pollut. 144, 84-92.
- Carrillo-González R. (2005). Niveles de contaminación de los suelos y las plantas. En: el sistema planta-micro-organismo-suelo en áreas contaminadas con residuos de minas (M. C. González-Chávez, J. Pérez-Moreno, Y R. Carrillo-González, Ed.). Colegio De Postgraduados. Montecillo, Estado De México. Pp. 34-60.
- Casierra P, F. (2002). Fundamentos fisiológicos, bioquímicos y antomícos del estrés por aluminio en vegetales. Revista comalfi, volumen xxviii, no. 2. Mayo –agosto Pag 9.
- Esquivel, H. (2007). Tree resources in traditional silvopastoral systems and their impact on productivity and nutritive value of pastures in the dry tropics of Costa Rica. Ph. D. Thesis. Catie, Turrialba, Costa Rica.
- Halfiter, G.; J. Soberón.; P. Koleff, Y.; Melic A. (2005). Sobre diversidad biológica: el significado de las diversidades alfa, beta y gamma. Monografías Tercer Milenio, Sociedad Entomológica Aragonesa, Zaragoza
- Hernández, A. J. & Pastor, J. (2008). Validated approaches to restoring the health of Ecosystems affected by soil pollution. In Soil Contamination Research Trends: 51-72. Nova Science Publishers, New York.
- Leung H.; Ye Z, H. y Wong M.H. (2007). Survival Strategies of Plants Associated With Arbuscular Mycorrhizal Fungi On Toxic Mine Tailings. Chemosphere 66, 905-915.
- Lozano-Rodríguez, E, Hernández, L.E., Bonay, P., Cárpena-Ruiz, R.O. (1997). Distribution of Cd in shoot, and root tissues of maize and pea plants: physiological distribution. Journal of Experimental Botany 48:123-128.
- McPeck, M. A. (2007). The macroevolutionary consequences of ecological differences among species. Palaeontology 50:111–129.



- Martínez V, C; Rodríguez L, P.; Torres C. H. (2013). Determinación de metales pesados en diferentes órganos de bovinos en pastoreo en dos localidades del magdalena medio colombiano. Tesis Medico Veterinario. Universidad De La Paz. 67 P.
- Nedelkoska T.V. & Doran P.M. (2000). Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining. Miner. Eng. 13, 549–561.
- Peláez, M. 2013. Evaluación del estrés abiótico en *Brachiaria* spp. inducido por bioacumulación de cadmio y plomo, en una zona aledaña al corredor petrolífero de Barrancabermeja (Colombia). Tesis de grado para optar al título de Doctor en Ciencias Agrarias, línea protección de cultivos. Universidad Nacional de Colombia.
- Ruiz, E. & Hernández, M. (2012). Acumulación de arsénico y metales pesados en maíz en suelos cercanos a jales o residuos mineros. Rev. Int. Contam. Ambient [online]. 2012, vol.28, n.2 pp. 103-117.
- Sánchez A, López M, Nadal J. (2007). Bioaccumulation of lead, mercury, and cadmium in the greater hite toothed shrew, *Crocidura russula*, From the Ebro Delta (Ne Spain): Sex and age-dependent variation. Environ Pollut; 145 (1): 7-14.
- Sullivan M. (1999). Evaluación de impacto ambiental. En: Kiely G. “Ingeniería Ambiental” Ed. McGraw-Hill. España. 1117 – 1150 Pp.
- Villanueva, C.; Ibrahim, M.; Ríos, J. & Suarez, J. (2008). Disponibilidad de *Brachiaria brizantha* en potreros con diferentes niveles de cobertura arbórea en el trópico subhúmedo de costa rica. Zootecnia trop. [Online]. (2008), vol.26, n.3 pp. 293-296.

# **BIOACUMULACIÓN DE METALES TÓXICOS DEPOSITADOS EN POLVOS DE LA DELEGACIÓN AZCAPOTZALCO DE LA CIUDAD DE MÉXICO**

## **BIOACCUMULATION OF TOXIC METALS IN DUST DEPOSITED IN THE AZCAPOTZALCO DELEGATION OF MÉXICO CITY**

**Oliva Montes Jesus Josimar<sup>1\*</sup>**

**Flores Rodriguez Julio<sup>1</sup>**

**López Medina Ricardo<sup>1</sup>**

**Mendoza Dávila José de Jesús<sup>1</sup>**

**Santos Camacho José Antonio<sup>1</sup>**

### **Abstract.**

*The constant exposure of the population to heavy metals in dust deposited in urban areas can bring long-term consequences due to bioaccumulation of these in the human body. That's why this study focuses on analyzing the mobility of the heavy metals to get an idea of how they accumulate in the body. The metals that are considered heavy metals are zinc, cadmium, chromium, copper, iron and lead, the ones that are analyzed in this work. The results showed that the body part where most metals are absorbed is in the large intestine (called Fraction 3 or F3) and that this part is where the metal more absorbed is chrome with 78.90% of the total entering the body, followed by 78.05% of copper; while the more discarded metal is cadmium with 71.44% of the total entering the body. The determination of the metals concentrations was made by Sequential Extraction Method (BCR).*

**Keywords:** BCR, heavy metals, mobility, dust.

---

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

\*Autor Corresponsal. Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Avenida San Pablo Número 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, Distrito Federal Código Postal 02200. México. Email: [jesusom.264@gmail.com](mailto:jesusom.264@gmail.com)

## Resumen

La exposición constante de la población a los metales pesados en los polvos depositados en zonas urbanas puede traer consecuencias a largo plazo debido a la bioacumulación de estos en el organismo. Es por ello que este estudio se enfoca en analizar la movilidad de los metales para tener una idea de cómo se van acumulando dentro del cuerpo humano. Son considerados metales pesados el zinc, cadmio, cromo, cobre, hierro y plomo, mismos que se analizan en este trabajo. Los resultados mostraron que la parte del cuerpo donde se absorben más metales es en el intestino grueso (llamado Fracción 3 ó F3) y que por ésta parte es donde el metal que más se absorbe es el cromo con 78.90% del total que entra al cuerpo, seguido del cobre con 78.05%; mientras que el metal que más se desecha es el cadmio con un 71.44% del total que entra al organismo. La determinación de las concentraciones de los metales se hizo por el Método de Extracción Secuencial (BCR).

**Palabras clave:** BCR, metales pesados, movilidad, polvos.

## Introducción

En zonas que presentan un alto grado de urbanización, como la Ciudad de México, existen una gran gama de fuentes de emisiones de metales al ambiente. Estas emisiones son generadas por los vehículos automotores que las emiten en forma de partículas ya sea durante la combustión o el desgaste de las llantas y/o la corrosión de las piezas metálicas. Los metales pesados no pueden ser degradados o destruidos. El riesgo de los metales pesados para la salud humana y los ecosistemas depende directamente de la solubilidad y la biodisponibilidad además de que son peligrosos porque tienden a bioacumularse provocando que los efectos se presenten a largo plazo en vez de que sean inmediatos.

Se ha determinado que bajos niveles de exposición al polvo pueden ser dañinos para el sistema enzimático, el cerebro y la producción de sangre para el cuerpo humano; y que altos niveles de Pb pueden afectar los niveles de Pb en la sangre e inteligencia (Li *et al.*, 2001). La exposición en largos términos puede llegar a incrementar la probabilidad de desarrollar retraso mental en los niños y retrasar el desarrollo mental de éstos (Ahmed y Ishiga, 2006). Los niños pequeños tienden a ingerir más cantidades significativas de polvo que los adultos debido al comportamiento de los niños al estar mordiendo objetos no comestibles y la costumbre de chuparse los dedos o las manos al estar sucias (Bargagli, 1998). En segundo lugar, los niños tienen un rango más alto de absorción de metales pesados en el sistema digestivo y una mayor sensibilidad de las hemoglobinas respecto a los metales pesados que los adultos (Hammond, 1982).

### Evaluación de la movilidad de los metales tóxicos.

La importancia del estudio de las fracciones o especies químicas en las cuales se encuentran los metales pesados en los polvos radica en que se establece su nivel de biodisponibilidad dependiendo de la estabilidad de cada especie química en condiciones ambientales. Cuando un metal se encuentra enlazado débilmente al sustrato, su índice de disponibilidad es alto porque el metal puede ser solubilizado con ligeros cambios en las condiciones fisicoquímicas del suelo, como una reducción del pH o del potencial Redox (Alloway, 1995).

Cuando los metales se encuentran unidos fuertemente al sustrato su estabilidad es muy alta y necesitan cambios fisicoquímicos muy drásticos que normalmente no ocurren en la naturaleza para que se conviertan a formas solubles. Si la mayor concentración de los metales se encuentra en esta fracción, indica una muy baja biodisponibilidad y en consecuencia la probabilidad de un efecto tóxico se reduce. Esta información sólo se puede obtener con un estudio de la especiación química de los metales potencialmente tóxicos (Pérez-Cid *et al.* 1999).

El estudio de la movilidad de los metales se realiza a través del Esquema de Extracción Secuencial BCR (BCR SES, por sus siglas en inglés) que divide el contenido total de metal en estudio, presente en una muestra en tres fracciones, las cuales se liberan mediante una secuencia de extracción en orden de movilidad y peligrosidad decreciente. Aunque el protocolo no contempla la fracción residual en virtud de que esta es extremadamente estable y que no representa peligro de movilización de metales pesados, se recomienda determinarla a efecto de hacer una revisión interna del método (Rauret *et al.*, 2000).

Las tres fracciones, denominadas fracción ácido-soluble, fracción reducible y fracción oxidable, se liberan en condiciones operativas bien definidas utilizando sucesivamente ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina y peróxido de hidrógeno (Tokalioglu *et al.*, 2000). Estas fracciones simulan las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales las partículas sólidas ingeridas van pasando en el organismo hasta que las partículas son excretadas por los organismos afectados.

#### Fracción intercambiable o ácido-soluble

En esta fracción los sólidos se someten a reacción en ácido acético a pH cercano a dos para evaluar la fracción de metal que pudiera ser liberada en el estómago.

#### Fracción reducible

Esta fracción simula el paso de las partículas contaminadas por el intestino delgado en donde prevalecen las condiciones reductoras las cuales se simulan sometiéndolo al sólido a una solución de hidroxilamina.

#### Fracción oxidable

Simula la estancia de las partículas de polvo en el intestino grueso en donde los microorganismos atacan las partículas con la subsecuente liberación de los metales, esta simulación emplea una mezcla de agua oxigenada como oxidante en ácido nítrico ligeramente ácido.

#### Fracción residual

Para la determinación de los metales totales y el residuo del sólido proveniente de los ataques anteriores se someten a condiciones ácidas extremas para evaluar la concentración tanto de la concentración total del metal como la fracción resistente llamada Fracción Residual.

### **Metodología**

#### Sitios de muestreo

Se tomaron muestras de polvo en 10 diferentes puntos de la Delegación Azcapotzalco (figura 1), Distrito Federal. Estas con una aspiradora Black and Decker y se guardaron en bolsas de polietileno.

Las muestras se secaron en estufa para eliminar la humedad durante 24 horas a temperatura constante. Una vez secas las muestras, se eliminaron las partículas grandes de las mismas, empleando un tamiz con abertura menor a 1 mm para eliminar partículas mayores de este tamaño, y las muestras se tamizaron con abertura menor de 0.074mm y 0.00025mm.

El método de extracción secuencial BCR, consiste en dividir el contenido total del metal en estudio, presentes en una muestra en tres fracciones, orden de movilidad y peligrosidad decreciente.

Las muestras recolectadas se pasaron por un tamiz de 1190 micras con el fin de separar los objetos sólidos inservibles, ya que las partículas menores a 250 micras son las que se utilizaron en este estudio.

Para la especiación se realizó lo siguiente:

#### Fracción Ácido Soluble (F1):

En un tubo de centrifuga de 60ml se agregó 1g de muestra de tamaño menor a 0.42mm, con 15.2 ml de ácido acético 0.11M. La muestra se agitó en un Agitador Orbital durante 16 horas a 170 rpm; después se centrifugó a 2400 rpm durante 20 minutos, se filtró en papel N° 40, almacenándose a 4°C en un recipiente de polietileno.

#### Fracción reducible (F2):

El residuo sólido que se obtuvo de la 1ª etapa se le agregó 15.2ml de clorhidrato de hidroxilamina 0.5M y pH=2. Se agitó durante 16 horas a 170rpm en un Agitador Orbital.



**Figura 1.** Puntos de muestreo en la Delegación Azcapotzalco

## Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados correspondientes a las concentraciones obtenidas en mg/kg y porcentaje (%) de cada uno de los metales analizados.

En la tabla 1 se muestra la concentración así como la media de Zinc (Zn) en las diferentes fracciones del esquema BCR.

**Tabla 1.** Concentración (mg/kg) de Zinc en las diferentes fracciones del esquema BCR

| Muestra | F1 (mg/kg) | F2 (mg/kg) | F3 (mg/kg) | F4 (mg/kg) |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| 1       | 18.37      | 25.35      | 14.70      | 6.53       |
| 5       | 23.05      | 17.33      | 11.68      | 16.87      |
| 10      | 40.54      | 49.94      | 21.28      | 8.46       |
| Media   | 44.74      | 41.30      | 19.22      | 8.03       |

Se observa que para el Zn la mayor cantidad liberada está entre el estómago fracción F1 (Fracción ácido soluble) e intestino delgado F2 (Fracción reducible), siendo las fracciones F3 (Fracción oxidable) la localizada en el intestino grueso y la F4 (Fracción residual) correspondiente al recto, en que se libera una menor cantidad.

El proceso de extracción se realizó de la misma manera que en la fracción ácido soluble.

### Fracción oxidable (F3):

Con el sólido obtenido de la 2ª etapa, se le agregó 10ml de peróxido de hidrógeno en un tubo de centrífuga y se colocó por una hora a digestión en baño María en el mismo tubo de centrífuga de 60ml. Se retiró el tapón del tubo para que el contenido del mismo se redujera al volumen de 1mL aproximadamente de líquido por evaporación.

Después se agregaron 19ml de acetato de amonio 1.0M y pH=2, se agitó durante 16 horas a 170rpm en el Orbital. El proceso de extracción se realizó de la misma manera que se hizo en la fracción ácido soluble.

### Fracción Residual (F4):

El residuo sólido de la 3ª etapa del proceso de extracción se secó a temperatura ambiente y se utilizó para determinar la fracción residual por medio de digestión ácida con la mezcla de ácidos concentrados ( $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ ).

El análisis de cada una de las fracciones se realizó por medio de espectrofotometría de absorción en un equipo marca Varian SpectraAA-200, en donde, para cada elemento se emplearon estándares con concentración conocida.

**Tabla 2.** Concentración (mg/kg) de Cadmio en las diferentes fracciones del esquema BCR

| Muestra | F1 (mg/kg) | F2 (mg/kg) | F3 (mg/kg) | F4 (mg/kg) |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| 1       | 0.44       | 1.00       | 0.74       | 5.84       |
| 5       | 0.37       | 0.89       | 0.70       | 5.15       |
| 10      | 0.69       | 1.25       | 0.85       | 6.06       |
| Media   | 0.49       | 1.12       | 0.81       | 6.05       |

La tabla 2 detalla la concentración y la media obtenidas para el cadmio. Se aprecia que tiene una tendencia homogénea en cuanto a la cantidad distribuida entre la Fracción 1, Fracción 2 y Fracción 3. En la fracción 4 es donde hay una mayor concentración, esto significa que la mayoría del cadmio es excretada del organismo.

En la tabla 3 se aprecian los valores obtenidos para el cromo en mg/kg en las distintas fracciones del BCR. Para el Cromo se observa que la mayor parte del metal se libera en la fracción 3.

**Tabla 3.** Concentración (mg/kg) de Cromo en las diferentes fracciones del esquema BCR

| Muestra | F1 (mg/kg) | F2 (mg/kg) | F3 (mg/kg) | F4 (mg/kg) |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| 1       | 1.72       | 1.99       | 17.83      | 0.07       |
| 5       | 1.02       | 2.35       | 10.48      | 8.43       |
| 10      | 0.13       | 3.40       | 28.06      | 3.70       |
| Media   | 0.89       | 3.43       | 37.81      | 5.80       |

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para el Plomo dando como consecuencia que en las fracciones 3 y 4 es donde hay mayor concentración del metal, mientras que en el estómago (F1) es donde se presenta una menor concentración del metal.

**Tabla 4.** Concentración (mg/kg) de Plomo en las diferentes fracciones del esquema BCR

| Muestra | F1 (mg/kg) | F2 (mg/kg) | F3 (mg/kg) | F4 (mg/kg) |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| 1       | 5.62       | 19.37      | 87.77      | 67.67      |
| 5       | 6.51       | 16.96      | 104.15     | 61.65      |
| 10      | 6.61       | 35.90      | 93.12      | 74.28      |
| Media   | 5.23       | 35.52      | 102.95     | 72.48      |

**Tabla 5.** Concentración (mg/kg) de Cobre en las diferentes fracciones del esquema BCR

| Muestra | F1 (mg/kg) | F2 (mg/kg) | F3 (mg/kg) | F4 (mg/kg) |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| 1       | 0.60       | 6.58       | 97.03      | 12.83      |
| 5       | 2.73       | 1.88       | 51.33      | 17.38      |
| 10      | 2.72       | 22.65      | 219.53     | 20.83      |
| Media   | 2.95       | 21.60      | 178.15     | 25.54      |

En la tabla 5 se muestran los resultados para el Cobre. Se observa que en la fracción 3 (F3) se encontró la concentración más alta del metal con una media de 178.15 mg/kg seguida de la fracción 4 (F4) con 25.54mg/kg, una diferencia muy grande; lo que significa que es la menos móvil y puede ser excretada.

**Tabla 6.** Concentración (mg/kg y %) de Hierro en las diferentes fracciones del esquema BCR

| Muestra        | F1 (mg/kg) | F2 (mg/kg) | F3 (mg/kg) | F4 (mg/kg) |
|----------------|------------|------------|------------|------------|
| 1              | 1194.54    | 829.99     | 1966.49    | 3507.94    |
| 5              | 64.09      | 648.313    | 1027.73    | 5675.51    |
| 10             | 1655.85    | 3592.71    | 2547.49    | 715.02     |
| Media          | 1115.95    | 2021.69    | 2521.76    | 2265.14    |
| Porcentaje (%) | 14.10      | 25.51      | 31.82      | 28.59      |

La tabla 6 muestra las concentraciones para el hierro. A pesar de que las concentraciones son muy altas en las 4 fracciones, también se realizó el cálculo de concentración en porcentaje. Éste cálculo mostró que la menor concentración está en el estómago (14.10%) mientras que las demás están dentro de un rango de 25 y 32% cada una, lo que implica que a pesar que el metal se libera en las primeras 3 fracciones, también es excretado del organismo.

Por último, la tabla 7 muestra los porcentajes de acumulación de los metales en porcentaje así como la media por cada fracción.

**Tabla 7.** Media aritmética de concentraciones en porcentaje por metal y por fracción

| Muestra | F1 (%) | F2 (%) | F3 (%) | F4 (%) |
|---------|--------|--------|--------|--------|
| Zinc    | 39.49  | 36.45  | 16.97  | 7.09   |
| Cadmio  | 5.82   | 13.21  | 9.52   | 71.44  |
| Cromo   | 1.86   | 7.15   | 78.90  | 12.09  |
| Plomo   | 2.42   | 16.43  | 47.62  | 33.53  |
| Cobre   | 1.29   | 9.46   | 78.05  | 11.19  |
| Hierro  | 14.10  | 25.51  | 31.82  | 28.59  |
| Media   | 10.83  | 18.04  | 43.81  | 27.32  |

Se aprecia en la tabla que el metal que más se desprende del polvo en la fracción 1 es el zinc al igual que en la dos. Para las fracciones 2 y 3 los que más se liberan son el cromo y el cadmio respectivamente. En la fracción que se determinó mayor concentración total de metales fue en la 3 (intestino grueso).

## Conclusiones

Mediante el estudio realizado por el procedimiento de extracción secuencial BCR, se determinó que en las fracciones obtenidas, los valores más altos corresponden a las formas químicas más estables como son la fracción oxidable (F3) y la fracción residual (F4), lo cual implica una baja movilidad y una consecuente menor biodisponibilidad en el cuerpo humano.

A pesar de que las concentraciones de hierro en mg/kg fueron las más altas, esto no significa que sea necesariamente de origen antropogénico ya que también se encuentra en el ambiente de forma natural. Se recomienda realizar un análisis de los metales en el lugar de estudio para saber qué cantidad de las concentraciones es de origen antropogénico y que cantidad de origen natural, es decir, se encuentra en la corteza.

## Referencias

- Ahmed F., and Ishiga H., (2006), "Trace metal concentration in street dusts of Dhaka City, Bangladesh. Atmospheric Environment, 40, 3835-3844.
- Alloway B., (1995), Soil processes and the behavior of heavy metals. In: Heavy metals in soils, B.J. Alloway (ed.) Blackie Academic and Professional Publ., New York, NY.

- Bargagli R., (1998), Trace Elements in Terrestrial Plants: an Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Hammond, P.C., 1982. Metabolism of lead. In: Chisolm, J.J., & O'Hara, D.M. (eds.), Lead Absorption in Children: Management, Clinical, and Environmental Aspects. Urban and Schwarzenberg, Baltimore—Munich, pp. 11–20.
- Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C., (1999), Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge. *Analytica Chimica Acta*, 378, 201–210.
- Li X., Poon C., Sum P., (2001), Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 16, 361–368.
- Rauret G, Lopes – Sanchez JF, Sahuquillo A, Muntau H, Quevanviller P (2000). Indicative Values for Extractable Contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment (CRM 601) following the modified BCR sequential Extraction (three-step) procedures (addendum to EUR Report 17127 EN), EUR 19503 EN. European Commission BCR information reference Materials, Luxembourg.
- Tokalioglu S., Kartal S. y Elci L. (2000). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a fourstage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. 413: 33-40.



# **DETERMINACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL Y LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS DEPOSITADOS EN POLVOS EN LA CIUDAD DE TAPACHULA, CHIAPAS, MÉXICO**

## ***DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL RISK AND CONCENTRATION OF HEAVY METALS DEPOSITED IN DUST IN TAPACHULA, CHIAPAS, MEXICO***

**Contreras Ruiz José Luis<sup>1</sup>**  
**Flores Rodriguez Julio<sup>1</sup>**  
**Oliva Montes Jesus Josimar<sup>1</sup>**  
**Ubilla Chávez Sandra<sup>1</sup>**  
**Mendoza Dávila José de Jesus<sup>1</sup>**

### **Abstract**

This study was realized to value the heavy metal content of street dust high traffic density in Tapachula City, Chiapas. Heavy metals are one of the major environmental problems of interest because of their toxicological nature. Twelve sampling locations were chosen through streets with high traffic density in the central area of the city. The dust metal concentration was determined using atomic absorption spectroscopy. Total arithmetic mean concentrations of the dust for Cd, Cr, Pb, Zn, Cu and Fe metals are 2.98, 54.06, 80.68, 60.38, 32.61 and 5166.63 mg / kg, respectively. The results indicated that the heavy metal concentrations were generally low. Finally the Ecological Risk Factor Potential (RI) was determined for all metals obtaining the highest for Cadmium with a value of 9758.85, while the lowest was 9.66 for Zinc.

**Keywords:** Factor Potential Ecological Risk, Pollution Degree, Heavy Metals, Metals stats.

---

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

\*Autor Corresponsal. Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Avenida San Pablo Número 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, Distrito Federal Código Postal 02200. México. Email: joseluiscontreras1988@gmail.com

## Resumen

Este estudio fue realizado para evaluar el contenido de metales pesados del polvo de calles de alto aforo vehicular en la ciudad de Tapachula, Chiapas. Los metales pesados son uno de los mayores problemas ambientales de interés debido a su naturaleza toxicológica. Se eligieron 12 puntos de muestreo a través de calles de alto aforo vehicular en la zona centro de la ciudad. La concentración de metales de polvo fue determinada haciendo uso de Espectroscopia de absorción atómica. La media aritmética total de las concentraciones de los polvos para los metales Cd, Cr, Pb, Zn, Cu y Fe son de 2.98, 54.06, 80.68, 60.38, 32.61 y 5166.63 mg/Kg, respectivamente. Los resultados indicaron que las concentraciones de metales pesados fueron generalmente bajas. Por último se determinó el Factor Potencial de Riesgo Ecológico (RI) para todos los metales obteniendo el más alto para el Cadmio con un valor de 9758.85, mientras que el más bajo fue para el Zinc con 9.66.

**Palabras Clave:** Factor Potencial de Riesgo Ecológico, Grado de Contaminación, Metales Pesados.

## Introducción

La ciudad de Tapachula se sitúa en la frontera sur del estado de Chiapas, colindando con Guatemala, y ciudades como Motozintla, Cacahoatán, Mazatán y al sur con el Océano Pacífico. La ciudad cuenta con una población total de 320, 451 personas (INEGI, 2010), una cantidad de vehículos de motor en circulación (excluyendo motocicletas) de 64, 320 (INEGI, 2012) y camiones de pasajeros registrados en circulación de 1, 017 unidades (INEGI, 2012). Los meses más lluviosos son Junio y Septiembre.

Por otra parte, el polvo de la calle recibe diversas aportaciones de metales pesados de una variedad de fuentes móviles o estacionarias (Bilos *et al.*, 2001; Manno *et al.*, 2006), tales como tráfico vehicular, plantas industriales, instalaciones generadoras de energía, incineración de desechos, actividades de construcción o demolición y la resuspensión de suelos contaminados a los alrededores.

Se ha determinado que bajos niveles de exposición al polvo puede ser dañino para el sistema enzimático, el cerebro y la producción de sangre para el cuerpo humano; y que altos niveles de Pb pueden afectar los niveles de Pb en la sangre e inteligencia (Li *et al.*, 2001). La exposición en largos términos puede llegar a incrementar la probabilidad de desarrollar retraso mental en los niños y retrasar el desarrollo mental de éstos (Ahmed y Ishiga, 2006). Los niños pequeños tienden a ingerir más cantidades significativas de polvo que los adultos debido al comportamiento de los niños al estar mordiendo objetos no comestibles y la costumbre de chuparse los dedos o las manos al estar sucias (Bargagli, 1998). En segundo lugar, los niños tienen un rango más alto de absorción de metales pesados en el sistema digestivo y una mayor sensibilidad de las hemoglobinas respecto a los metales pesados que los adultos (Hammond, 1982).

El problema esencial que plantean los metales pesados es el de que muchos de ellos se han utilizado durante siglos, pero pueden perjudicar la salud humana y transformar el equilibrio de los sistemas ambientales si se permite que alcancen concentraciones excesivas en el agua, suelo y aire (Luna *et al.*, 2009).

Para evaluar el grado de contaminación de los polvos con metales pesados se utiliza la concentración del metal total y los índices de enriquecimiento y de geoacumulación, en este último se considera la relación de la concentración del metal a evaluar, con los niveles de los elementos que se encuentran en mayor abundancia en la corteza terrestre como Al, Si y Fe (Sparks, 1995). En la tabla 1 se tienen los valores de la concentración teórica de los metales.

**Tabla 1.** Concentración promedio teórica de los metales (Sparks, 1995)

| (Cb) Corteza Terrestre (mg/ Kg) |        |
|---------------------------------|--------|
| Fe                              | 41 000 |
| Cr                              | 100    |
| Cu                              | 50     |
| Cd                              | 0.11   |
| Pb                              | 14     |
| Zn                              | 75     |

### Metodología

Los sitios de muestreo, se eligieron en las calles más transitadas, éstas son de vía rápida y son calles muy céntricas de la ciudad de Tapachula, por lo que la mayoría de las rutas de los autos y camiones son circuladas de manera constante. Todas se caracterizaron con un aforo vehicular alto.

**Muestra 1 (M1).** Esquina Av. Central Oeste y 7ª Av. Norte.

**Muestra 2 (M2).** Esquina Av. Central Oeste y 7ª Av. Sur.

**Muestra 3 (M3).** Esquina Av. Segunda Oeste y 7ª Av. Sur, se encuentra una escuela en la esquina.

**Muestra 4 (M4).** Esquina Av. Segunda Oeste y 7ª Av. Sur, se encuentra una frutería al borde de la esquina.

**Muestra 5 (M5).** Esquina Av. Segunda Oeste y 9ª Av. Sur, en la esquina hay una cafetería Starbucks.

**Muestra 6 (M6).** Esquina Av. Segunda Oeste y 9ª Av. Sur, en la esquina hay una taquería.

**Muestra 7 (M7).** Esquina Av. Central Oeste y 9ª Av. Sur.

**Muestra 8 (M8).** Esquina Av. Central Oeste y 9ª Av. Norte.

**Muestra 9 (M9).** Esquina Av. Central Oeste y Av. Central Norte.



**Figura 1.** Puntos de muestreo en Tapachula, Chiapas

**Muestra 10 (M10).** Esquina Av. Central Oeste y Av. Central Norte, en la esquina se encuentra un local de pinturas.

**Muestra 11 (M11).** Esquina Av. Central Oeste y 4ª Av. Norte, en la esquina hay un local que no está en funcionamiento.

**Muestra 12 (M12).** Esquina Av. Central Oeste y 4ª Av. Norte, en la esquina hay un local de venta de objetos domésticos.

### Tratamiento de las muestras.

Se secaron las muestras en una estufa a 110°C, para eliminar la humedad. Posteriormente se enfriaron en un desecador y se volvieron a guardar en bolsas de plástico con cierre hermético.

Se pesó 0.5 g de muestra en un vaso de teflón, se adicionan 10 ml de HNO<sub>3</sub> y 2 ml de HClO<sub>4</sub> concentrado, se colocan en baños de arena a una temperatura entre 120°C y 130°C hasta secarse. Después, se adicionaron 10 ml de HNO<sub>3</sub> y 10 ml de HF concentrado y nuevamente se depositarán en los baños de arena hasta secarse.

Para la extracción de los metales Pb, Cd, Cu, Zn, Fe y Cr se adicionan 10 ml de HNO<sub>3</sub> al 10%, para la extracción cuantitativa las muestras se centrifugarán a 3500 rpm por 10 minutos y se filtraron en contenedores de plástico previamente lavados con papel Wathman No. 40 para eliminar todas las partículas, una vez tapados se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta antes del análisis.

La determinación de las concentraciones de los metales Pb, Cd, Cu, Zn, Fe y Cr, de las soluciones obtenidas, se realizó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica en un equipo Marca Varian Modelo Spectra AA-200, utilizando curvas de calibración preparadas con estándares de concentración conocidas, dichas curvas tienen una correlación concentración-absorción no mayor al 10%.

### Resultados y discusión.

Se determinó la concentración total de cada metal mediante digestión ácida, los valores de la tabla 2, demuestran las concentraciones de los metales analizados, vemos que el hierro se encuentra en mayor concentración (con una media de 5166.63mg/Kg) esto debido a que éste metal es uno de los más abundantes en la naturaleza; y en menor concentración, se presentó el Cadmio (con una media de 2.98mg/Kg), por lo que el orden descendiente de las concentraciones por metal es: Fe>Pb>Zn>Cr>Cu>Cd.

**Tabla 2.** Concentraciones de metales por muestra (mg/Kg)

| Muestra | Metales Pesados |        |        |        |        |          |
|---------|-----------------|--------|--------|--------|--------|----------|
|         | Cd              | Cr     | Pb     | Zn     | Cu     | Fe       |
| M1      | 1.61            | 26.65  | 26.27  | 26.11  | 11.78  | 2872.14  |
| M2      | 2.50            | 48.34  | 61.77  | 29.36  | 19.66  | 3271.84  |
| M3      | 3.03            | 71.40  | 71.17  | 37.04  | 7.11   | 2809.67  |
| M4      | 3.50            | 20.21  | 13.72  | 19.70  | 5.34   | 3080.7   |
| M5      | 2.25            | 38.50  | 40.07  | 21.76  | 59.55  | 2629.22  |
| M6      | 6.24            | 83.36  | 68.87  | 165.85 | 161.09 | 13697.72 |
| M7      | 2.93            | 55.30  | 384.90 | 24.47  | 15.18  | 4115.14  |
| M8      | 2.59            | 28.83  | 36.95  | 25.45  | 6.51   | 3477.15  |
| M9      | 2.72            | 116.42 | 37.07  | 208.42 | 52.75  | 7836.24  |
| M10     | 2.67            | 85.21  | 133.65 | 51.91  | 11.13  | 6126.4   |
| M11     | 3.52            | 44.28  | 71.12  | 88.57  | 34.58  | 11178.07 |
| M12     | 2.22            | 30.25  | 22.64  | 25.87  | 6.60   | 905.24   |
| Media   | 2.98            | 54.06  | 80.68  | 60.38  | 32.61  | 5166.63  |

### Índice de Geoacumulación ( $I_{geo}$ ) y Factor de Enriquecimiento (FE).

Los resultados obtenidos del índice de geo-acumulación y factor de enriquecimiento de los metales se presentan en la tabla 3; donde se observa que no hay geo-acumulación de los metales Cromo (Cr), Zinc (Zn), Cobre (Cu) y Hierro (Fe), y solo se presentan enriquecimiento del Cadmio (Cd) y Plomo (Pb), presentando el orden de: Cd > Pb. Por lo que se podría decir que el cadmio y el plomo son de origen antropogénico.

**Tabla 3.** Índice de geoacumulación

| Muestra             | Metales Pesados |       |        |       |       |       |
|---------------------|-----------------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                     | Cd              | Cr    | Pb     | Zn    | Cu    | Fe    |
| Media ( $I_{geo}$ ) | 4.10            | -1.66 | 1.33   | -1.42 | -2.06 | -9.75 |
| Media (FE)          | 918.20          | 16.88 | 175.83 | 19.53 | 15.02 | ---   |

Aplicando un criterio propuesto por Lawson y Winchester (1979) (tabla 5) para clasificar los factores de enriquecimiento para los metales y determinar su fuente de emisión, se observa que el Cromo (Cr), Zinc (Zn), Cobre (Cu) y Plomo (Pb) se encuentran dentro del intervalo de entre 10 – 500 por lo que estos metales son moderadamente enriquecidos e indican una fuente de enriquecimiento adicional a la natural; mientras que el Cadmio (Cd) indican un alto enriquecimiento mostrando que hay alto índice de emisión antropogénica en el sitio de estudio por este metal.

**Tabla 4.** Grado de factor de enriquecimiento (Lawson y Winchester, 1979)

| Clases de FE  | Origen del elemento X (metal pesado)                                                                  |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FE < 10       | De la roca madre                                                                                      |
| 10 < FE < 500 | Moderadamente enriquecimiento, e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre.     |
| 500 < FE      | Indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénicos. |

Factor de Contaminación ( $C_f$ ) y Grado de Contaminación ( $C_d$ )

Hakanson (1980) sugiere cuatro clases de  $C_f$  para evaluar los niveles de contaminación de metales. Así mismo para este estudio se usaron cuatro categorías de Grado de contaminación ( $C_d$ ) (Zhu *et al*, 2008) para evaluar los niveles de contaminación de metal. Los parametros para  $C_f$  y  $C_d$  se muestran en la tabla 6.

**Tabla 5.** Rango de Factor de Contaminación y Grado de Contaminación

| Factor de contaminación | Rango               | Rango                |
|-------------------------|---------------------|----------------------|
| Bajo                    | $C_f < 1$           | $C_d < 5$            |
| Moderado                | $1 \leq C_f \leq 3$ | $5 \leq C_d \leq 10$ |
| Considerable            | $3 \leq C_f < 6$    | $10 \leq C_d < 20$   |
| Muy alta                | $6 \leq C_f$        | $20 \leq C_d$        |

La tabla 7 muestra los cálculos realizados para el factor de contaminación y grado de contaminación de cada metal.

**Tabla 6.** Factores de enriquecimiento y grado de contaminación calculados para cada muestra

| Parámetro                               | Metales Pesados |       |       |      |      |      |
|-----------------------------------------|-----------------|-------|-------|------|------|------|
|                                         | Cd              | Cr    | Pb    | Zn   | Cu   | Fe   |
| Media Factor de Contaminación ( $C_f$ ) | 27.11           | 1.08  | 5.76  | 0.80 | 0.65 | 0.13 |
| Grado de contaminación ( $C_d$ )        | 325.30          | 12.98 | 69.16 | 9.66 | 7.83 | 1.51 |

Aplicando el criterio de las tablas 6 y 7, el metal con mayor factor de contaminación y grado de contaminación es el cadmio con grado más alto para ambos casos; el más bajo fue el hierro.

#### Factor Potencial de Riesgo Ecológico (RI)

Para calcular RI primero se determinó el Potencial Índice de Riesgo Ecológico (Er) que es otro factor para determinar el nivel de contaminación al que esta expuesta la población. Para la evaluación cuantitativa de Er (Hakanson 1980; Zhu *et al*, 2008) se hace uso de la tabla 8, la cual determina el grado de riesgo ecológico.

**Tabla 7.** Índices y grados de de valoración del potencial de riesgo ecológico

| Grados de potencial de riesgo ecológico. |      |          |              |         |                        |
|------------------------------------------|------|----------|--------------|---------|------------------------|
|                                          | Bajo | Moderado | Considerable | Alto    | Significantemente alto |
| Er                                       | <30  | 30-60    | 60-120       | 120-240 | >240                   |
| RI                                       | <110 | 110-220  |              | 220-440 | >440                   |

Basándonos en este criterio se observa en la tabla 9 que para ER el Cadmio (Cd) es el único que se encuentra en un grado significativamente alto, mientras que el Cromo (Cr), Plomo (Pb), Cobre (Cu) y Zinc (Zn) se encuentran en un grado bajo de potencial índice de riesgo ecológico.

**Tabla 8.** Valores calculados para Er y RI por muestra

| Potencial Índice de Riesgo Ecológico (Er)<br>Media | Metales Pesados |       |        |      |       |
|----------------------------------------------------|-----------------|-------|--------|------|-------|
|                                                    | Cd              | Cr    | Pb     | Zn   | Cu    |
|                                                    | 813.24          | 2.16  | 28.82  | 0.80 | 3.26  |
| Factor de Riesgo Ecológico (RI)                    | 9758.85         | 25.95 | 345.78 | 9.66 | 39.13 |

## Conclusiones

Mediante los resultados obtenidos, se puede afirmar que en la ciudad de Tapachula, el Hierro se encuentra en mayor concentración siguiéndolo el Plomo donde se considera que la mayor atribución del hierro es por la presencia del mismo en la corteza terrestre, mientras que para el Plomo, las posibles fuentes pueden ser el uso de combustible a base de plomo, así como el recubrimiento de pintura de calles cercanas.

El metal de menor concentración presente en los resultados es el cadmio. Sin embargo los resultados del índice de geo-acumulación, demostraron que el Cadmio y el Plomo presentan acumulación del tipo antropogénico. El factor de enriquecimiento, demostró que para Cadmio un alto valor por lo que hay una grave contaminación de tipo antropogénico en el sitio de estudio.

Con el cálculo del Grado de Contaminación y Factor Potencial de Riesgo Ecológico se confirma que el cadmio y plomo son emitidos al ambiente de manera antropogénica, generando riesgos a la salud a la población por su tendencia a bioacumularse.

## **Bibliografía**

- Ahmed F., and Ishiga H., (2006), Trace metal concentration in street dusts of Dhaka City, Bangladesh. *Atmospheric Environment*, 40, 3835-3844.
- Bargagli R., (1998), Trace elements in terrestrial plants: an Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Bilos C., Colombo J., Skorupa C., Rodriguez M., (2001), Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*, 111, 149–158.
- Hakanson, L., (1980), An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach, *Water Research*, 14: 975–1001.
- Hammond, P., (1982). Metabolism of lead. In: Chisolm, J.J., & O'Hara, D.M. (eds.), *Lead Absorption in Children: Management, Clinical, and Environmental Aspects*. Urban and Schwarzenberg, Baltimore—Munich, pp. 11–20.
- INEGI, Chiapas > Tapachula. Estadísticas y Geografía, México, Recuperado el 20 de Noviembre de 2013: [www.inegi.org.mx/movil/MexicoCifras/mexicoCifras.aspx?em=07089&i=e](http://www.inegi.org.mx/movil/MexicoCifras/mexicoCifras.aspx?em=07089&i=e)
- Lawson, D. R. y Winchester, J. W. (1979). A standar crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors, *Atmospheric Environment*, 10: 925-930.
- Luna, A. y Barajas, G. (2009). “Metales pesados y su toxicología”, Escuela Politécnica de Guadalajara, Universidad de Guadalajara.
- Manno E., Varrica D., Dongarr G., (2006), Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily, *Atmospheric Environmental*, 40, 5929–5941.
- Li X., Poon C., Sum P., (2001), Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 16, 361–1368.
- Sparks D., (1995), *Environmental Soil Chemistry*, Department of Plant and Soil Sciences University of Delaware, Academic Press, 24-25p.
- Zhu, W., Bian, B., Li, L., (2008), Heavy metal contamination of road-deposited sediments in a medium size city of China, *Environmental Monitoring and Assessment*, 147, 171 – 181.
-

# TOXICIDAD DEL ÍNDIGO CARMÍN TRATADO CON TRES PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA Y SUS COMBINACIONES SIMULTÁNEAS

## INDIGO CARMINE TOXICITY TREATED WITH THREE ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND SIMULTANEOUS COMBINATIONS

Marina Violeta Gómez Chávez <sup>1</sup>

Maria Elba Ortiz Romero Vargas <sup>1\*</sup>

Hugo Eduardo de Jesús Solís Correa <sup>1</sup>

Ruben Ruiz Ramos <sup>2</sup>

Sandra Loera Serna<sup>1</sup>

### Abstract

*This paper it was treated the indigo carmine dye with three advanced oxidation processes (photocatalysis, ozonation, and sonolysis) and three simultaneous combinations in pairs (photocatalysis / sonolysis, photocatalysis / ozonation and sonolysis / ozonation). The rate of the reaction, removal of color and organic loading, exposure time and pH, for each of the six POAs used were observed. Bioassay Microtox ® toxicity was applied to the remnants obtained after the application of AOPs, and observed that all remnants are less toxic than the dye itself. Remnants were also compared, and the more toxic was the photocatalysis.*

**KeyWords:** toxicity, MicroTox®, indigo carmine, AOP, photocatalysis, ozonation and sonolysis.

---

<sup>1</sup> Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

<sup>2</sup> Universidad Veracruzana

\*Autor correspondal: Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 C.P. 02200, México, D.F. [mariaelbaortiz@gmail.com](mailto:mariaelbaortiz@gmail.com)



## Resumen

En este trabajo se trató al colorante índigo carmín con tres procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis, ozonación, sonólisis) y con sus tres combinaciones simultáneas en pares (fotocatálisis/sonólisis, fotocatalisis/ozonación y sonólisis/ozonación). Se observó la velocidad de la reacción, la remoción de color y de carga orgánica, el tiempo de exposición y el pH, para cada uno de los seis POAs utilizados. Se hizo el bioensayo de toxicidad MicroTox® a los remanentes obtenidos después de la aplicación de los POAs, y se observó que todos los remanentes son menos tóxicos que el colorante mismo. También se compararon los remanentes, y el más tóxico fue el de la fotocatalisis.

**Palabras clave:** toxicidad, MicroTox®, índigo carmín, POA, fotocatalisis, ozonación y sonólisis.

## Introducción

La industria textil mexicana juega un papel importante, tanto en el mercado nacional como en el estadounidense. Su aportación económica a diversas entidades del país, la ubican como una actividad productiva dinámica y relevante (Patlán *et al.*, 2010). Sin embargo, las aguas residuales de ésta industria son difíciles de tratar debido a la gran variedad de contaminantes que utiliza durante sus procesos de fabricación. Su tratamiento es necesario para propósitos de reuso y de recuperación de colorantes, debido a que éste es uno de los sectores que más consumen agua (Yonar, 2011). Y uno de los problemas principales de los efluentes textiles, es su alto contenido de colorantes. Algunos no son directamente tóxicos para los organismos vivos, sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga, puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua, por lo que su presencia debe ser controlada (Mansilla *et al.*, 2001). Actualmente existen varios estudios que han evaluado los daños que han provocado los colorantes en el ecosistema y se ha encontrado que los colorantes pueden causar varios problemas como: afectar el crecimiento y actividad microbiana (Pearce *et al.*, 2003; Kuo, 1992), consumen oxígeno, tendencia a secuestrar iones metálicos, produciendo microtoxicidad (Garg *et al.*, 2004), entre otros. El tratamiento de estos efluentes es de vital importancia, ya que se puede reusar el agua tratada en algunos procesos de producción, para así maximizar utilidades en la recuperación de algunos colorantes de los efluentes, tales como son los colorantes insolubles en agua. Esto hace importante encontrar procesos de degradación para los efluentes de la industria textil.

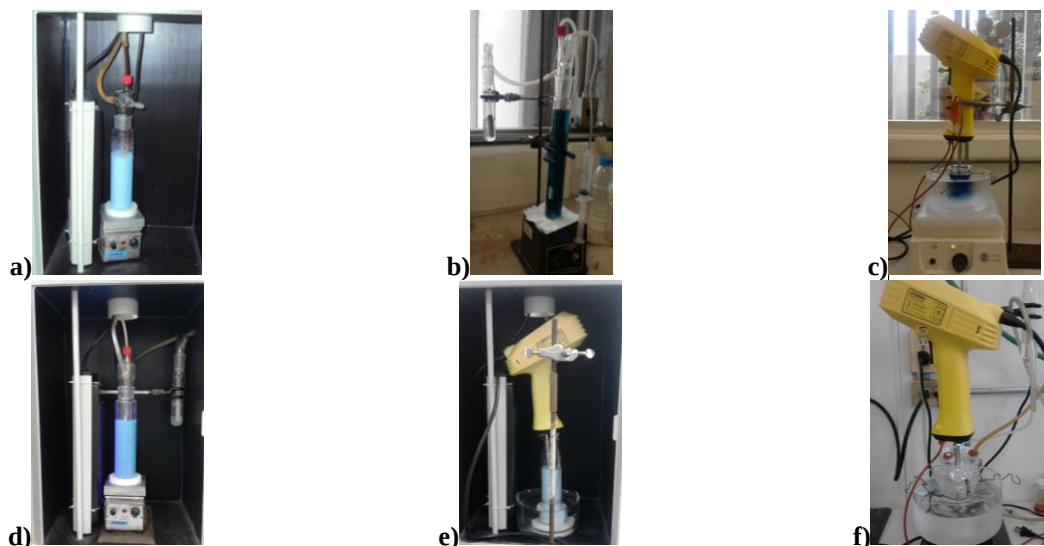
Existen varios métodos para remover o eliminar los colorantes de los efluentes textiles, como son los tratamientos fisicoquímicos avanzados (López-López y Pic, 2007), los cuales solamente remueven los colorantes del agua, transfiriéndolos de una fase a otra y sin transformar la estructura molecular a otra más simple y generando lodos residuales. En cambio, los procesos de oxidación avanzada (POAs) (Mansilla *et al.*, 2001) muestran grandes ventajas específicas sobre los tratamientos alternativos convencionales, porque éstos pueden eliminar los componentes orgánicos no biodegradables y evitar la generación de lodos residuales. Aunque la desventaja puede ser, que la decoloración no siempre conduce a la degradación o mineralización de los colorantes y la degradación parcial puede dar origen a compuestos aromáticos de mayor toxicidad que la del colorante mismo (Yonar, 2011). Por esta razón, la rápida y continua detección de toxicidad de daños ambientales, causada por los colorantes es de gran importancia para la conservación de los ecosistemas y la salud pública (Cho *et al.*, 2004). Y la ecotoxicología es “el estudio del destino y efectos de agentes tóxicos en los ecosistemas”, incluye el estudio de los efectos tóxicos a nivel celular, individual, poblacional y comunitario. Actualmente en el campo de la ecotoxicología se utilizan bioensayos que proporcionan información para la evaluación del riesgo e investigan los efectos y mecanismos de acción de nuevas sustancias químicas. Uno de estos bioensayos es la técnica Microtox® la cual examina la toxicidad aguda de muestras medioambientales y compuestos puros basándose en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* en presencia de agentes contaminantes.

Ya que el índigo carmín (IC) es considerado tóxico, y también puede que su degradación llegue a generar compuestos igualmente tóxicos, en este trabajo se planteó aplicar la prueba de toxicidad a los remanentes del colorante índigo carmín tratado con tres POAs y sus combinaciones simultáneas en pares utilizando la técnica Microtox®.

## Metodología

Después del estudio del colorante, la aplicación de los tres POAs (fotocatálisis, ozonación y sonólisis) y sus tres combinaciones simultáneas por pares (fotocatálisis/sonólisis, fotocátalisis/ozonación y sonólisis/ozonación), y la obtención de las cinéticas de degradación del colorante, se procedió a realizar la prueba de toxicidad aguda de los remanentes (IC después del POA) de cada POA y sus combinaciones.

Para la fotocátalisis, se utilizó  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, una lámpara de luz ultravioleta dual de 254/365 nm, 950 y 1200 microWatts/cm<sup>2</sup> respectivamente, modelo UVL, y un reactor de cuarzo de 300 ml de capacidad. Para la ozonación, un generador de ozono O3Residual® y un reactor hermético de vidrio de 300 ml de capacidad, se trabajó con un voltaje de 0.75 kV y un flujo de ozono de 0.3 litros por minuto. Para sonólisis, se empleó un sonicador Hielscher UP200Ht, frecuencia de  $26 \pm 1$  kHz, con 200 W potencia y un reactor hermético de vidrio de 100 ml de capacidad. Para los POAs combinados simultáneamente se emplearon los mismos equipos, materiales y condiciones que para los POAs por separado. Para la obtención de valores numéricos experimentales se realizaron al menos tres réplicas de los procedimientos. La **Figura 1** muestra el montaje de los seis POAs.



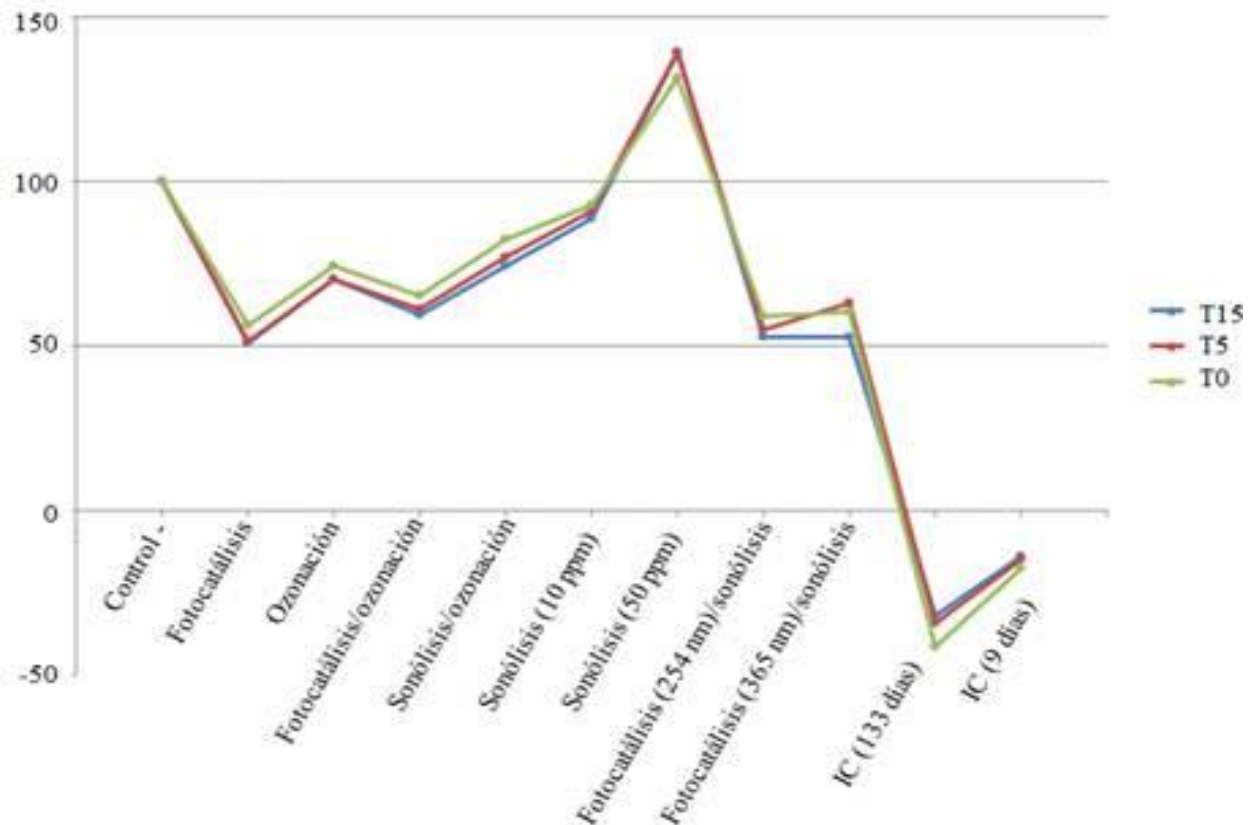
**Figura 1.** Montaje de los seis POAs, a) fotocátalisis, b) ozonación, c) sonólisis, d) fotocátalisis/ozonación, e) sonólisis/fotocátalisis y f) sonólisis/ozonación.

Para la prueba de toxicidad, se tomó una muestra de 5 ml de cada uno de los seis remanentes, además del propio IC a 50 ppm antes del proceso. Para lo cual se preparó una solución de IC a concentración de 50 ppm, 133 días antes de la prueba de toxicidad (se mantuvo almacenada por 133 días en un frasco color ámbar sin exponerlo a la luz) y otra que se preparó 9 días antes de la prueba de toxicidad (ésta solución también se mantuvo almacenada bajo las mismas condiciones que la anterior pero por 9 días, ninguna de las dos soluciones se expuso a algún POA), se les hizo la prueba de toxicidad a estas dos soluciones para observar si ocurre algún cambio en la toxicidad debido al tiempo de almacenamiento. La prueba de toxicidad que se utilizó es la Microtox® (Tong *et al.*, 2012; Piecha *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010; Mendez-Arriaga *et al.*, 2008; Calza *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2007; Calza *et al.*, 2006). Se preparó un control positivo de ácido pícrico de 600 ppm a partir de una solución comercial del 1 por ciento; 600 ppm es la concentración efectiva 50 (CE<sub>50</sub>) de este agente tóxico. A partir de la solución de 600 ppm, se hicieron diluciones 1:2 (300, 150, 75 y 37.5 ppm), el volumen de cada dilución fue de 1 ml. Después, se preparó un control negativo, con 170  $\mu\text{l}$  de solución de reconstitución MicroTox® y 20  $\mu\text{l}$  de solución osmótica MicroTox®. Para la reconstitución de las bacterias *Vibrio Fischeri*, se tomó un vial de bacterias liofilizadas y congeladas, y se le agregó 1ml de solución de reconstitución MicroTox® a 5°C, y se incubaron a esa temperatura por 15 minutos. Esta solución es la suspensión bacteriana. Posteriormente, se colocaron en cada uno de los pozos de la placa 170  $\mu\text{l}$  de cada remanente oxidado, de cada dilución de ácido pícrico (control positivo) y del control negativo. Se les agregó 20  $\mu\text{l}$  de solución osmótica

MicroTox® a cada pozo. A continuación se agregaron 30 µl de suspensión bacteriana, y en seguida se hizo la lectura en el equipo MicroTox®, al tiempo cero, 5 minutos y 15 minutos. Cabe mencionar que estos son tiempos acumulados, la lectura de los 15 minutos se hizo 10 minutos después de terminar la de 5 minutos, y no se tomó en cuenta el tiempo que tardó el equipo en leer las muestras. Debido a que las bacterias *Vibrio Fischeri* son sensibles al pH, pero el efecto es mínimo dentro del rango 6-8.5, la prueba MicroTox®, aconseja ajustar el pH de las muestras problema a éste rango, para descartar toxicidad por pH. Pero para aquellas pruebas en las que se desea medir la toxicidad Total, no se realiza el ajuste del pH, como fue el caso de esta prueba.

## Resultados

La Figura2, muestra el porcentaje de bioluminiscencia emitida por la bacteria *Vibrio Fischeri* al estar en contacto con cada uno de los remanentes obtenidos después de la aplicación de los POAs. En esta gráfica se observan tres barras para cada tratamiento, cada una de las barras representa el porcentaje de bioluminiscencia emitida por las bacterias *Vibrio Fischeri* en tres diferentes tiempos. Las barras de color verde representan la bioluminiscencia al tiempo cero o el tiempo en el que las bacterias hicieron contacto con los remanentes, las barras rojas representan la bioluminiscencia después de 5 minutos de exposición a los remanentes, y las barras de color azul representan la bioluminiscencia a los 15 minutos de exposición a los remanentes.



**Figura2.** Porcentaje de bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri* en contacto con los remanentes de los POAs.

El control negativo, o blanco, sólo contenía las bacterias en una solución de cloruro de sodio al 2%. Ya que las bacterias *Vibrio Fischeri* son organismos que viven de manera natural en agua salada. El control negativo representa el cien por ciento de bioluminiscencia, suponiendo un estado basal de las bacterias. Se realizaron dos experimentos para sonólisis, uno con concentración inicial de 50 ppm, misma con la que se hicieron todos los experimentos, y

adicionalmente otra con una concentración de 10 ppm. Se realizaron también dos mediciones para IC, una que corresponde a 133 días y otro a 9 días. En este caso se pudo observar que en las dos soluciones de IC la bioluminiscencia disminuye drásticamente, aunque para el IC de 133 días la bioluminiscencia es menor que en la de 9 días, indicando que el IC se vuelve más tóxico con respecto al tiempo en almacenamiento. Como control positivo, se utilizó una solución de ácido pícrico a una concentración de 600 mg/l. También se puede observar que la bioluminiscencia disminuye con respecto al tiempo en la mayoría de los tratamientos, a excepción de la sonólisis (50 ppm), en donde aumenta la bioluminiscencia con respecto al tiempo (Ver Tabla 1). Esto puede representar una estimulación bacteriana, debido a la baja toxicidad de los productos de reacción (Adewuyi, 2001; Rehorek, et al., 2004).

**Tabla 1.** Porcentaje de bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri* en contacto con los remanentes de los POAs.

| Tiempo (min) | Control negativo | Fotocatálisis | Ozonación | Fotocatálisis/ozonación | Sonólisis/ozonación | Sonólisis (10 ppm) |
|--------------|------------------|---------------|-----------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| T0           | 100              | 57            | 74        | 65                      | 83                  | 93                 |
| T5           | 100              | 52            | 70        | 61                      | 77                  | 91                 |
| T15          | 100              | 51            | 70        | 60                      | 74                  | 89                 |

| Tiempo (min) | Sonólisis (50 ppm) | Fotocatálisis(254 nm)/sonólisis | Fotocatálisis(365 nm)/sonólisis | IC (133 días) | IC (9 días) | Control positivo |
|--------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|-------------|------------------|
| T0           | 132                | 59                              | 61                              | -41           | -17         | 3.31             |
| T5           | 139                | 55                              | 63                              | -34           | -15         | 2.87             |
| T15          | 139                | 53                              | 53                              | -32           | -14         | 2.71             |

La mayor toxicidad se observó en el remanente obtenido después de la fotocatálisis, ya que este POA mostró la menor emisión de bioluminiscencia, 57 por ciento en el tiempo cero, 52 por ciento en cinco minutos y 51 por ciento en quince minutos. Esto puede deberse a que, durante la fotocatálisis se pueden formar algunos intermediarios tóxicos (Mohajerani, et al., 2010). Cabe mencionar que la ozonación no produce residuos tóxicos (Poznyak, et al., 2007), esto se puede observar fácilmente en la Figura 2, la ozonación presenta mayor porcentaje de emisión de bioluminiscencia que la fotocatálisis, y los procesos combinados fotocatálisis/ozonación tiene menor porcentaje de emisión de bioluminiscencia que los procesos combinados sonólisis/ozonación, indicando la toxicidad de la fotocatálisis. Aunque la toxicidad del colorante disminuyó después de la aplicación de cada uno de los POAs, lo que quiere decir que los remanentes son menos tóxicos que el colorante. Tomando en cuenta los porcentajes de bioluminiscencia de la Tabla 2, se pueden clasificar a los remanentes de acuerdo a su nivel de toxicidad, ésta se muestra en la

Tabla 3.

**Tabla 2.** Clasificación del remanente de acuerdo al porcentaje de bioluminiscencia. Modificado de Pistone, 2009.

| Porcentaje de bioluminiscencia | Clasificación        |
|--------------------------------|----------------------|
| ≤ 50 %                         | Muy tóxico           |
| 51 a 75 %                      | Tóxico               |
| 76 a 85 %                      | Moderadamente tóxico |
| 86 a 99 %                      | Levemente tóxico     |
| ≥ 100 %                        | No tóxico            |

**Tabla 3.** Nivel de Toxicidad de los remanentes de los POAs.

| POA                     | Clasificación        | POA                                 | Clasificación |
|-------------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------|
| Fotocatálisis           | Tóxico               | Sonólisis (50 ppm)                  | No Tóxico     |
| Ozonación               | Tóxico               | Fotocatálisis(254 nm)/<br>sonólisis | Tóxico        |
| Fotocatálisis/ozonación | Tóxico               | Fotocatálisis(365 nm)/<br>sonólisis | Tóxico        |
| Sonólisis/ozonación     | Moderadamente tóxico | IC (133 días)                       | Muy Tóxico    |
| Sonólisis (10 ppm)      | Levemente Tóxico     | IC (9 días)                         | Muy Tóxico    |

La Tabla 4 muestra los datos generales para evaluar la eficiencia de cada uno de los POAs con los que se trató el colorante IC, en color verde los más eficientes y en rojo los menos eficientes. Se puede observar que el POA individual más eficiente en la remoción de color y de carga orgánica, en la velocidad de reacción y tiempo de exposición fue la ozonación, y el menos eficiente la sonólisis. Y en los POAs combinados simultáneamente en pares, el más eficiente fue sonólisis/ozonación y el menos eficiente el de fotocátalisis/sonólisis.

**Tabla 4.** Datos generales para evaluar la eficiencia de los POAs aplicados al tratamiento del índigo carmín.

| POA                         | Constante de Velocidad (mg/l*min) |        | Remoción de Color (%) |        | DQO <sub>r</sub> (%) |        | Tiempo exposición (min) |        | pH   |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------|--------|----------------------|--------|-------------------------|--------|------|
| Sonólisis/<br>fotocatálisis | 365 nm                            | 254 nm | 365 nm                | 254 nm | 365 nm               | 254 nm | 365 nm                  | 254 nm | 5.19 |
|                             | 0.221                             | 0.413  | 77.4                  | 91.0   | 25.6                 | 29.8   | 140                     | 90     |      |
| Fotocatálisis/<br>ozonación | 365 nm                            | 254 nm | 365 nm                | 254 nm | 365 nm               | 254 nm | 365 nm                  | 254 nm | 5.13 |
|                             | 2.250                             | 1.751  | 96.0                  | 96.3   | 24.2                 | 27.5   | 16                      | 12     |      |
| Sonólisis/<br>ozonación     | 8.282                             |        | 100                   |        | 26.7                 |        | 6                       |        | 4.5  |
| Fotocatálisis               | 365 nm                            | 254 nm | 365 nm                | 254 nm | 365 nm               | 254 nm | 365 nm                  | 254 nm | 5.7  |
|                             | 0.674                             | 0.565  | 89.7                  | 93.3   | 35.3                 | 29.3   | 60                      | 60     |      |
| Ozonación                   | 1.429                             |        | 94.4                  |        | 17.9                 |        | 32                      |        | 5.03 |
| Sonólisis                   | 0.066                             |        | 39.2                  |        | 80.3                 |        | 240                     |        | 4.73 |

La reacción que ocurre más rápido es la del proceso de sonólisis/ozonación, ya que la constante de velocidad es la más grande, además de presentar la total remoción del color y el menor tiempo de exposición. El proceso de ozonación fue el que removió mayor carga orgánica, presentando una demanda química de oxígeno remanente menor que los otros procesos. Y finalmente la sonólisis, es en todos los aspectos el menos eficiente, aunque en la prueba de toxicidad del remanente fue el menos tóxico, esto puede deberse, a que posiblemente la sonólisis genera productos de reacción menos tóxicos y que estimulan a la bacteria para que esta emita más bioluminiscencia, a diferencia de los demás POAs, a pesar que no remueve el colorante.

## Conclusiones

Los remanentes de los POAs, de acuerdo a los valores obtenidos mediante la técnica MicroTox®, muestran un aumento en la emisión de bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri*, con respecto, al índigo carmín sin tratamiento y al control positivo. Esto indica que todos los remanentes o efluentes después de los tratamientos con los POAs, son menos tóxicos que el índigo carmín sin tratamiento. Y comparando los remanentes de los seis diferentes POAs, los obtenidos por la fotocátalisis son los más tóxicos. Por lo que se puede decir, que el uso de los

POAs, fotocátalisis, ozonación, sonólisis y sus combinaciones simultaneas en pares, son una buena opción en el tratamiento del colorante índigo carmín. Y este hecho es de importancia capital, para tener la seguridad de poder tratar los efluentes textiles con estos procesos y poder desechar los remanentes o efluentes de los mismos.

**Agradecimientos.** – Los autores agradecen al CONACYT, por el apoyo otorgado para la conclusión de este trabajo mediante el proyecto CB-2010/153663.

## Referencias bibliográficas

- Adewuyi, Y.G. (2001) Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. North Carolina A and T State University. Ind. Eng. Chem. Res. 40, 4681-4715.
- Calza, P.; Massolino, C.; Monaco, G.; Medana, C.; Baiocchi, C. (2008). Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 48(2), 315-320.
- Calza, P.; Sakkas, V.A.; Medana, C.; Baiocchi, C.; Dimou, A.; Pelizzetti, E.; Albanis, T. (2006). Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Applied Catalysis B-Environmental 67(3-4), 197-205.
- Cho, J.-C.; Park, K.-J.; Ihm, H.-S.; Park, J.-E.; Kim, S.-Y.; Kang, I.; Lee, K.-H.; Jahng, D.; Lee, D.-H.; Kim, S.-J. (2004) A novel continuous toxicity test system using a luminously modified freshwater bacterium. Biosensors and Bioelectronics, 20, 338-344.
- Garg, V.K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R. (2004) Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste. Dyes and Pigments, 63, 243-250.
- Kuo, W.G. (1992) Decolorizing dye waste-water with fenton reagent. Water Research, 26, 881-886.
- López-López, A. & Pic, J.S. (2007) Desarrollo de un proceso de oxidación avanzada basado en ozono para degradar compuestos recalcitrantes en agua. Institut National de Sciences Appliquées de Toulouse (INSA).
- Mansilla, H.D.; Lizama, C.; Gutarra, A.; Rodríguez, J. (2001) Tratamiento de residuos líquidos de la industria celulosa y textil. Cap. 13 del texto colectivo Fotocatálisis y Medio Ambiente Editado por Miguel Blesa y Publicado por Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Mendez-Arriaga, F.; Esplugas, S.; Gimenez, J. (2008). Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation. Water Research, 42(3), 585-594.
- Mohajerani, M.; Mehrvar, M.; Ein-Mozaffari, F. (2010) Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. International journal of chemical reactor engineering. 8, review R2.
- Patlán, J.; Delgado, D.; Musik, G. A. (2010). La industria textil en México; diagnóstico, prospectiva y estrategia. Centro de Estudios de Competitividad del Instituto Tecnológico Autónomo de México. México, D. F.
- Pearce, C.I. ; Lloyd, J.R.; Guthrie, J.T. (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes and Pigments, 58, 179-196.
- Piecha, M.; Sarakha, M.; Trebse, P. (2010). Photocatalytic degradation of cholesterol-lowering statin drugs by TiO<sub>2</sub>-based catalyst. Kinetics, analytical studies and toxicity evaluation. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry 213, 61.
- Pistone, G. (2009) Manual de procedimientos analíticos para muestras ambientales. 6059 UY. Toxicidad aguda MicroTox-Basic Test/Version 3.
- Poznyak, T.; Colindres, P.; Chairez I. (2007) Treatment of Textile Industrial Dyes by Simple Ozonation with Water Recirculation. Journal of the Mexican Chemical Society. 51(2), 81-86.
- Rehorek, A.; Tauber, M.; Gübitz, G. (2004) Application of power ultrasound for azo dye degradation. Ultrasonics Sonochemistry. 11, 177-182.
- Sakkas, V. A.; Calza, P.; Medana, C.; Villioti, A.E.; Baiocchi, C.; Pelizzetti, E.; Albanis, T. (2007) Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspensions. Applied Catalysis B-Environmental, 77(1-2), 135-144.
- Tong, A. Y. C.; Braund, R.; Warren, D. S.; Peake, B. M. (2012) TiO<sub>2</sub>- assisted photodegradation of pharmaceuticals. Cent. Eur. J. Chem. 10(4), 989-1027.
- Yonar, T. (2011) Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes. Advances in Treating Textile Effluent. Uludag University, Environmental Engineering Department, Gorukle, Bursa, Turkey. Edited by Peter J. Hauser.
- Zhao, C.; Deng, H.P.; Li, Y.; Liu, Z. Z. (2010). Photodegradation of oxytetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO<sub>2</sub> under UV irradiation. Journal of Hazardous Materials, 176(1-3), 884-892.

# **DETERMINACIÓN DE LA CIANOTOXINA MICROCISTINA LR EN AGUA DE LA PRESA DE VALLE DE BRAVO DEL ESTADO DE MÉXICO.**

## *DETERMINATION OF CYANOTOXIN MICROCYSTIN LR WATER DAM VALLE BRAVO STATE OF MEXICO.*

**Martha Avilés Flores<sup>1</sup>**

**Martha Avilés Flores<sup>1\*</sup>**

**Manuel Sánchez Zarza<sup>2</sup>**

**Luis A. González Esquivel<sup>2</sup>**

**Jacobo Tapia Acosta<sup>3</sup>**

**Karime, D. Barajas Martínez<sup>4</sup>**

**Georgina, L. González, González<sup>5</sup>**

### **Abstract**

*The presence of blooms (blooms) of cyanobacteria and their byproducts directly affects the water quality, which could result in aesthetic and negative impacts public health due to the production of toxic and potentially carcinogenic compounds. The most common type of intoxication involving cyanobacteria is due to microcystin LR (hepatotoxins), which can cause severe liver damage. The control and monitoring of mass developments of cyanobacteria is of utmost importance to ensure water quality. The aim of this study is to determine the presence of Microcystin LR (cyanobacteria or blue-green algae) in Valle de Bravo dam and establish the concentration found in these cyanobacteria. Determination of cyanobacterial microcystin LR was performed based on the method of solid phase extraction (SPE) and previously validated quantification was performed using the technique of high performance liquid chromatography (HPLC) with photodiode array detector (PDA) and identifying parameters which indicate the presence of cyanobacteria was performed using standard techniques (pH, temperature, nitrates, nitrites, phosphates, color), and biological (chlorophyll). To achieve the objective monitoring was conducted at the dam Valle de Bravo, State of Mexico during the period from September to December 2013.*

**Key Words:** Microcystin , cyanobacteria, blooms

---

<sup>1</sup> Subcoordinación de Calidad del Agua. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

<sup>2</sup> Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Jiutepec, Morelos 62550 México. Tel. (777)3293664. Tel. (777)3293600 ext 289. Fax (777)3293664. [maviles@tlaloc.imta.mx](mailto:maviles@tlaloc.imta.mx)



## Resumen

La presencia de florecimientos (blooms) de cianobacterias y de sus subproductos afecta directamente la calidad del agua, pudiendo producir impactos negativos tanto estéticos como de salud pública, debido a la producción de compuestos potencialmente tóxicos y cancerígenos. El tipo más común de intoxicación involucrando cianobacterias se debe a la microcistina LR (hepatotoxinas), que puede causar graves daños al hígado. El control y seguimiento de los desarrollos masivos de cianobacterias es de suma importancia para garantizar la calidad del agua. El objetivo de este estudio es determinar la presencia de Microcistina LR (cianobacteria o alga verde azul) en la Presa de Valle de Bravo y establecer la concentración en la que se encuentran estas cianobacterias. La determinación de la cianobacterias microcistina LR se realizó con base en el método de extracción en fase sólida (SPE) previamente validada y su cuantificación se efectuó aplicando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de arreglo de fotodiodos (PDA) y la determinación de parámetros indicadores de la presencia de cianobacterias se realizó mediante técnicas estandarizadas (pH, temperatura, nitratos, nitritos, fosfatos, color), como biológicos (concentración de clorofila). Para lograr el objetivo se realizó el monitoreo en la Presa de Valle de Bravo, Estado de México durante el período de septiembre a diciembre 2013.

**Palabras clave:** Microcistina, cianobacterias, blooms

## Introducción

Las floraciones de cianobacterias se están convirtiendo en un problema primordial en la calidad del agua en muchos países del mundo, debido a la producción de cianotoxinas, con actividad hepatotóxica y neurotóxica, que las convierten en un riesgo para la salud pública. Entre ellas las microcistinas son las toxinas más frecuentemente detectadas en aguas superficiales.

Las microcistinas, heptapéptidos producidos por diversas especies de cianobacterias, se han convertido en las últimas décadas en una preocupación creciente para la salud humana; debido a su elevada toxicidad, por ello resulta necesario cuantificar las aguas crudas de captación y aguas potabilizadas, tanto a la salida de la planta como en las redes de distribución.

Las floraciones de cianobacterias se producen en aguas eutróficas, es decir que poseen un elevado nivel de nutrientes, debido a causas naturales o, más frecuentemente debido a factores antropogénicos tales como aguas cloacales tratadas insuficientemente, presencia de residuos agrícolas, abonos y otros desechos de industrias de ganado (Briand et al., 2003)

De acuerdo a Falconer (1999), las toxinas producidas por cianobacterias se dividen en neurotoxinas; dermatotoxinas y hepatotoxinas, conforme sus efectos tóxicos en mamíferos. Las especies ya identificadas como productoras de hepatotoxinas están incluidas en los géneros *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Oscillatoria*, *Nostoc* y *Cylindrospermopsis* (Carmichael, W. W. 1994). La especie *Microcystis aeruginosa* está considerada como de más amplia distribución en territorio nacional y la *Anabaena*, el género con mayor número de especies potencialmente tóxicas, conforme Carmichael, W.W (1994). El tipo más común de intoxicación involucrando cianobacterias se ocasiona por hepatotoxinas (Chorus I., et. al., 1999), destacándose las microcistinas (LR, YR y RR) las cuales pueden causar severos daños al hígado, Nishiwaki, et al., (1992). En 1997, la Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció como valor provisional de referencia,  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  como nivel máximo aceptable para el consumo oral diario de Microcistina-LR, en aguas de abastecimiento público.

En nuestro país un embalse afectado por la eutroficación es la presa de Valle de Bravo del Estado de México, que desde 1992 a 1993, se detectaron altas concentraciones de nitrógeno y fósforo, pH básico con valores de hasta 9.4 y temperatura del agua entre 20-25°C, condiciones que hacen posible la presencia de florecimientos cianobacterianos. La Presa de Valle de Bravo se ubica dentro de la región hidrológica del Río Balsas, cubre la porción sur del Estado de México y constituye la cuenca más grande que drena la entidad. La cuenca aporta volúmenes muy importantes de agua que al potabilizarse se destina al uso y consumo humano que abastece a la población del Distrito Federal, razón primordial para monitorear la concentración de microcistina LR.

El objetivo de este estudio es determinar la presencia de Microcistina LR (cianobacteria o alga verde azul) en la Presa de Valle de Bravo y establecer la concentración en la que se encuentran estas cianobacterias, la determinación se realizó con base en el método de extracción en fase sólida (SPE) y su cuantificación se efectuó



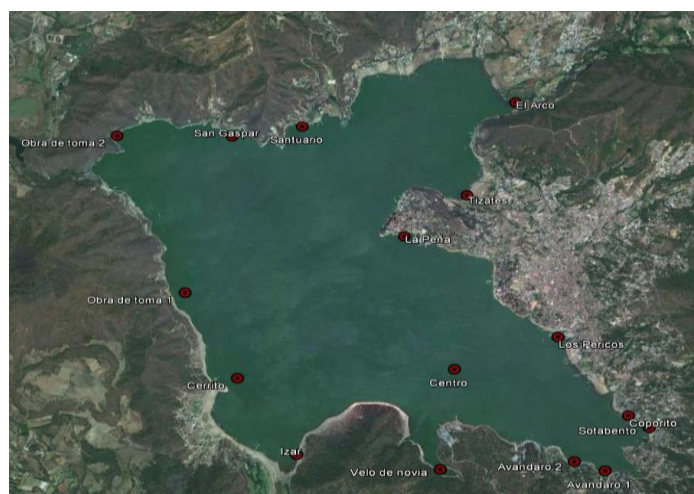
aplicando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de arreglo de fotodiodos (PDA).

### Metodología

Se realizaron siete muestreos de agua cruda de la presa de Valle de Bravo (Figura 1) de julio a diciembre 2013; éstos se realizaron mensualmente en los meses de julio a septiembre y de septiembre a diciembre la colección de muestras incremento a dos veces cada mes, período del año de mayor florecimiento de cianobacterias.

Los parámetros fisicoquímicos determinados in situ fueron: pH, temperatura, y en el laboratorio fueron color, fosfatos, nitratos, nitritos y nitrógeno total. La medición de parámetros microbiológicos se realizó con la cuantificación de clorofila.

En cuanto a la determinación de Microcistina LR se realizó mediante extracción en fase sólida y para la cuantificación se utilizó un método validado por cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de fotodiodos (PDA), la columna empleada fue Phenomenex Luna C18 de 5 micras, volumen inyección 20  $\mu$ L, flujo 1.0  $\text{ml min}^{-1}$ , las condiciones de fase móvil fueron en gradiente isocrático (70% agua:30% acetonitrilo con ácido trifluoroacético.)



**Figura 1** Zonas de muestreo de la Presa Valle de Bravo del Estado de México.

### Resultados

Considerando que el agua de la presa estudiada tiene un uso principal como fuente de abastecimiento de agua potable, y además existe pesca, se compararon los valores obtenidos con los establecidos en los criterios ecológicos de calidad del agua (CECA). Se realizaron las determinaciones de campo: pH, temperatura y determinación de análisis fisicoquímico: Nitrógeno orgánico, nitritos, nitratos, fosfatos, color verdadero

#### Potencial de Hidrógeno (pH) y Temperatura

El pH tiende a presentar valores alcalinos alrededor de 9, debido a la fijación del dióxido de carbono atmosférico necesario para realizar la fotosíntesis, los criterios ecológicos de calidad del agua estipulan valores de pH entre 7 y 9 para considerarlas aptas para fuente de abastecimiento de agua potable; el valor promedio de pH en la Presa se encontró en el intervalo de 8.2 a 8.7 unidades. Las temperaturas del agua en los distintos sitios de la Presa Valle de Bravo se mantuvieron prácticamente constantes en el rango de 20 a 22°C.

#### Nitratos ( $\text{NO}_3$ )

Los nitratos son un elemento esencial para los organismos autótrofos fotosintéticos y se les considera con frecuencia como un nutriente limitante del crecimiento. La concentración media los distintos muestreos, se registraron en el intervalo de 0.12 hasta 0.41  $\text{mg L}^{-1}$  se presentaron valores menores a los 5  $\text{mg/l}$ , límite establecido por los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua.

### **Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ )**

Los niveles de nitritos expresados como  $\text{NO}_2^-$  determinados en los diferentes puntos de muestreo son bajos  $0.019 \text{ mg L}^{-1}$ , los criterios ecológicos de calidad del agua establecen una concentración máxima permisible de  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  para considerar a los cuerpos de agua como aptos para el abastecimiento de agua potable.

### **Nitrógeno total Kjeldahl (NTK)**

En el segundo muestreo del mes de septiembre se determinaron valores altos en los sitios de muestreo de Tizates 14.3, La Peña 30.8 y Coporito  $75.7 \text{ mg L}^{-1}$ ; durante los seis muestreos la concentración de nitrógeno total kjeldahl en la zona de Santuario se registro en el rango de  $1.34$  a  $5.46 \text{ mg L}^{-1}$ . En el muestreo del mes de diciembre el nitrógeno total Kjeldahl incremento su concentración en los sitios de Compuerta 2, San Gaspar y Santuario sus valores son, 38.4, 33.2 y  $12.7 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente.

### **Fosfatos totales**

En este embalse se detectaron valores de fosfatos totales en la superficie de  $0.9 \text{ mg L}^{-1}$ , a excepción del muestreo del 6 de noviembre con valores de  $0.36 \text{ mg L}^{-1}$  y en diciembre los valores se incrementaron en los sitios Compuerta 2, San Gaspar y Santuario de 14.87, 10.74 y  $2.72 \text{ mg L}^{-1}$ . Los criterios ecológicos de la calidad de agua establecen una concentración límite de  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  de fosfatos para considerarla apta como fuente de abastecimiento de agua potable.

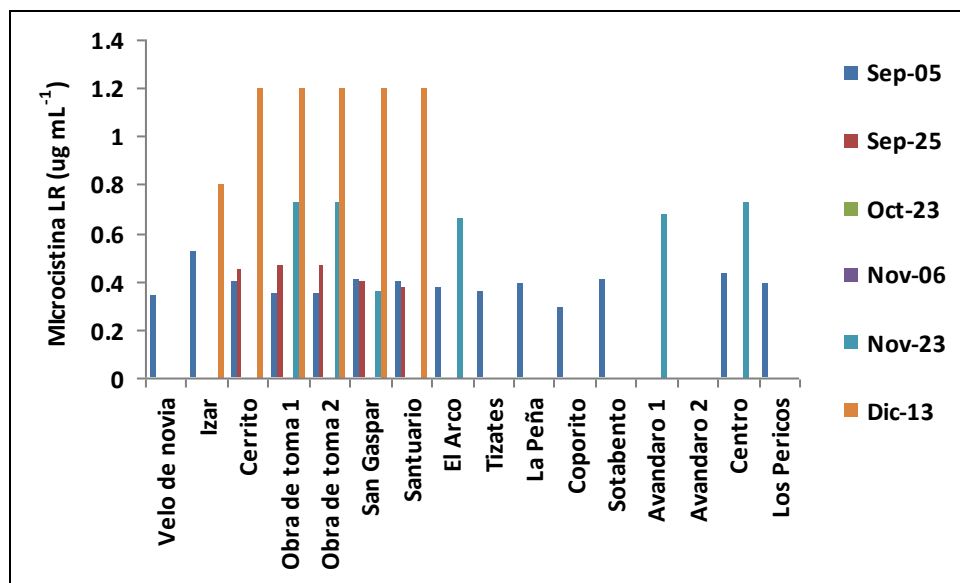
### **Clorofila a**

La mayor concentración se registró en la estación Avandaro 1 en el mes de octubre con un valor de  $26 \text{ mg m}^{-3}$ , por lo que se considera eutrófico ya que se encuentra en el intervalo de 8 a  $25 \text{ mg m}^{-3}$ . El valor promedio de clorofila para los diferentes muestreos se registró en el intervalo de 2 a  $7.9 \text{ mg m}^{-3}$ , considerándose Mesotrófico. En el muestreo de diciembre los valores de clorofila aumentaron considerablemente, considerándose este embalse como hipertrófico, se cuantificaron concentraciones superiores de 216, 278 y  $296 \text{ mg m}^{-3}$  de San Gaspar, Obra de toma 2 y Santuario.

### **Microcistina LR en agua superficial**

Durante los seis muestreos realizados de septiembre a diciembre se detecta la presencia de Microcistina LR por debajo del límite de cuantificación. En el primer muestreo se identifica la cianotoxina en la mayoría de los sitios monitoreados (Figura 2), a excepción de Avandaro cuyo valor fue cero. Los valores promedio fueron 0.29 a  $0.52 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ ; para el segundo muestreo de septiembre, se identifica la cianobacteria en los sitios de Cerrito, Obra de Toma, San Gaspar y Santuario en concentraciones de 0.37 a  $0.46 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ .

En los meses de octubre y noviembre (3º y 4º monitoreo) no se detecta la presencia de la Microcistina LR; para el quinto monitoreo solo se identifica la cianotoxina en San Gaspar, El Arco, Avandaro, Obra de toma y Centro con valores de 0.36 a  $0.73 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ , como puede observarse la concentración va incrementando ligeramente con respecto a los muestreos anteriores. En el sexto monitoreo se aprecia un considerable incremento en los valores de Microcistina LR desde 0.8 hasta  $1.2 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  en las estaciones de Izar, Cerrito, Obra de toma, San Gaspar y Santuario. Se observa que las floraciones de cianobacterias se incrementan en comparación con los muestreos anteriores, los valores detectados en el sexto muestreo rebasan el valor de  $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como nivel máximo aceptable en aguas de abastecimiento público.



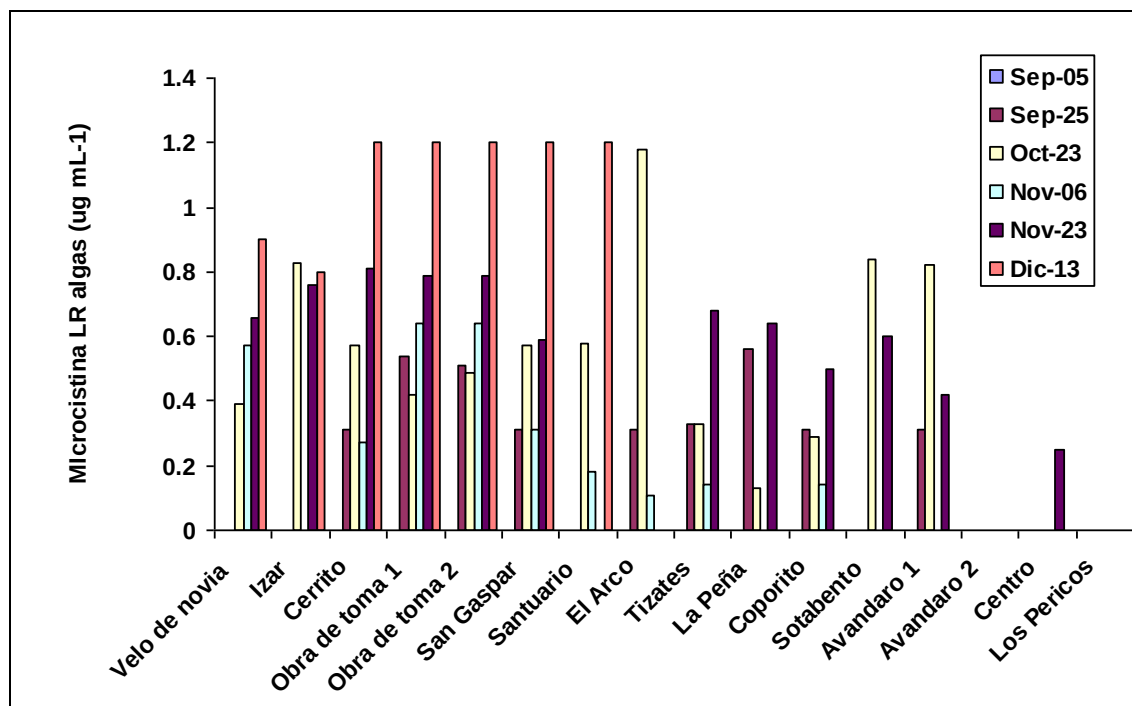
**Figura 2** Valores de Microcistina LR en agua superficial

#### Microcistina LR con red plancton

Con relación a las muestras colectadas en la red de plancton de 70  $\mu\text{m}$  a 50 cm de profundidad para el primer monitoreo solo se detecta la presencia Microcistina LR por debajo del límite de cuantificación en el segundo monitoreo en las estaciones de Cerrito, San Gaspar, El Arco, Avandaro, Tizates, Coporito, Obra de Toma y la Peña con valores desde 0.31 a 0.56  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , para el tercer monitoreo se detecta la cianotoxina en los distintas estaciones a excepción de Centro y los Pericos los valores fluctuaron desde 0.13 hasta 1.18  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

En el cuarto monitoreo se detectaron concentraciones Microcistina LR de 0.11 a 0.64  $\mu\text{g mL}^{-1}$  en los diversos sitios monitoreos, a excepción de Izar, La Peña, Sotabento, Avandaro, Centro y los Pericos cuyo valor fue cero. La detección de la cianobacteria en el quinto monitoreo, se va incrementando gradualmente, los valores se identifican en el intervalo de 0.25 a 0.87  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , a excepción de las estaciones El Arco, Avandaro y los Pericos de concentraciones cero.

En el sexto monitoreo se identificó un incremento en florecimientos de los distintos sitios de la Presa, lo cual se corrobora con los valores de Microcistina LR de 0.8 a 1.2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  que corresponden a los sitios de Velo de Novia, Izar, Cerrito, Obra de Toma, San Gaspar y Santuario, no se completo el muestreo, debido a una fuerte lluvia lo cual incrementó el nivel de la Presa, la intensidad de la marea y revolvió el agua originando que las muestras ya no fuesen representativas. Los valores detectados en el último monitoreo superan el valor establecido por la Organización Mundial de la Salud de 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . En la figura 3 se presentan las concentraciones de los seis muestreos de la Presa.



**Figura 3** Análisis de Microcistina LR a 50 cm de profundidad

## Conclusiones

- En este estudio se determinó la presencia de Microcistina LR en agua superficial y agua colectada a 50 cm de profundidad en concentraciones desde 0.29 hasta 0.87  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; con excepción del monitoreo del mes de diciembre los valores de Microcistina LR de los sitios Obra de toma, San Gaspar y Santuario, las condiciones fisicoquímicas y nutrientes favorecieron el florecimiento de la cianobacteria incrementando drásticamente a 1.2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; valor que rebasa el establecido en la Organización Mundial de la Salud 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ .
- Los valores promedio de nutrientes (nitratos y nitritos) del agua del embalse cumple parcialmente con los criterios ecológicos para el abastecimiento de agua potable a excepción de fosfatos totales cuyo valor determinado fue de 0.88  $\mu\text{g L}^{-1}$ .
- El valor promedio de clorofila para los diferentes muestreos se registró en el intervalo de 2 a 7.9  $\text{mg m}^{-3}$ .
- Ante la sospecha de un florecimiento de cianobacterias, debería realizarse un monitoreo por un período anual y tener un control de la presencia de cianobacterias y sus toxinas, principalmente en fuentes que abastecen a las plantas potabilizadoras como es el caso de la presa de Valle de Bravo.

## Bibliografía

- Avendaño, L., A., Arguedas, V., C. (2006). "Microcistina en plantas de tratamiento de agua para consumo humano en un ambiente tropical: el Área Metropolitana de Costa Rica". Revista de Biología Tropical 54 Número 3, San José.
- Briand, J., Jacquet, S., Bernard, C., Humbert, J.(2003). "Health hazards for terrestrial vertebrates from toxic cyanobacteria in surface water ecosystems". Vertebrate Research 34: 361-377.
- Carmichael WW. (1994) The toxins of cyanobacteria. Sci. Am. Jan; 270(1): 78-86
- Chorus I, Bartram J. (1999) Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management, New York: E & FN Spon; 416 p.
- Falconer IR. (1999) An overview of problem caused by toxic blue-green algae (Cyanobacteria) in drinking and recreational water. Environmental Toxicology ; 14:5-12

- Nishiwaki-Matsushima R., Ohta T. Nishiwaki S, Suganuma M, Kohyama K, Ishikawa T, et al. (1992) *Liver tumor promotion by the cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin-LR* J. cancer Res Clin ONcol.; 118(6): 420-4
- Ruibal, C. A.L.; Rodríguez, M. I.; Martín, A. C. (2005). “ *Ocurrencia de Cyanobacterias y sus Toxinas (Microcistinas) en agua del río de la Plata: Evaluación rápida usando el ensayo Elisa*”. XX Congreso Nacional del Agua y III Simposio de Recursos Hídricos del Cono Sur. Mendoza Argentina.
- Sant’Anna CL, Azevedo MTP (2000), *Contribution to the knoweledge of potentially toxic cyanobacteria from Brazil*. Nova Hedwigia. 71:359-85
- United States Pharmacopoeial Convention, USP 23-NF 17 (1995) *Validation of Compendial Methods* 23 ed. . Rockville: Mack Printing p. 1982-4
- Vela, L, Sevilla, E., Martín, B., Pellicer, S., Bes, M.T., Fillat, M.F., Peleato, M.L. (2007), “*Las Microcistinas*” Real Academia de Ciencias. Zaragoza. 62:135-146
- WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, 2<sup>nd</sup> Edition.(1998) *Addendum Volume 2, Health Criteria and other supporting information*. World Health Organization, Geneva.

# EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD AGUDA POR CROMO, PLOMO Y CADMIO EN SEMILLAS DE *Lactuca Sativa* L.

## ACUTE CHROMIUM, LEAD AND CADMIUM TOXICITY EVALUATION IN *Lactuca sativa* L. SEEDS.

Diana Zavala Cuevas<sup>1\*</sup>  
Alejandro Hernández Morales<sup>1</sup>  
Candy Carranza-Álvarez<sup>1</sup>  
Nancy Yazmín Cruz Guevara<sup>1</sup>  
María Cristina Martínez Hernández<sup>1</sup>  
Sandra Elizabeth Martínez Oyarvide<sup>1</sup>

### Abstract

Phytoremediation is a technology used today to clean up contaminated sites, either water bodies or soil. Generally plants are used in conjunction with microorganisms for these purposes. *Lactuca sativa* L. could be used as a model for studies of plant-microbe interactions, but this requires assessing the degree of plant sensibility to toxic. Therefore, in this paper as a first step, the acute toxicity of chromium, lead and cadmium at different concentrations, on seeds of *Lactuca sativa* L. Var. Mantecosa was evaluated. A static test for 120 h with three replicates/concentration/metal, to  $22 \pm 2$  ° C was used. Metals did not inhibit germination at the concentrations and test conditions; on the other hand, there were still sub-lethal effects, particularly on the inhibition of root elongation. However, the degree of inhibition was shown less than 50% in all cases, so it is concluded that to observe clearest effect and to be in possibility of using these organisms as a plant-bacteria interaction model, it is necessary to increase the test concentrations for each metal.

**KeyWords:** Chromium, lead, cadmium, *Lactuca sativa*, toxicity.

---

<sup>1</sup> Licenciatura en Bioquímica, Unidad Académica Multidisciplinaria Zona Huasteca, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Romualdo del Campo No. 501 Col. Rafael Curiel, C.P. 79060, Cd. Valles, S.L.P., México.

\* *Autor correspondencia:* Licenciatura en Bioquímica, Unidad Académica Multidisciplinaria Zona Huasteca, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Romualdo del Campo No. 501 Col. Rafael Curiel, C.P. 79060, Cd. Valles, S.L.P., México.  
Tel. +52 481 38 123 49 Ext. 105. E-mail: [zacue@uaslp.mx](mailto:zacue@uaslp.mx)

## Resumen

La fitorremediación es una tecnología utilizada en la actualidad para limpiar sitios contaminados, ya sea cuerpos de agua o suelos. En general se usan las plantas en conjunto con microorganismos para estos fines. *Lactuca sativa* L. podría ser utilizada como modelo para estudios de interacción planta-microorganismo, pero para ello se necesita evaluar el grado de sensibilidad de la planta hacia los tóxicos. Por lo anterior, en este trabajo y como primer paso, se evaluó la toxicidad aguda por cromo, plomo y cadmio a diferentes concentraciones, sobre semillas de *Lactuca sativa* L. Var. Mantecosa. Se usó un ensayo estático de 120 h con tres réplicas/concentración/metal, a  $22 \pm 2$  °C. Los metales no inhibieron la germinación a las concentraciones y condiciones de ensayo; en cambio, sí hubo efectos sub letales, sobre todo en la inhibición de la elongación radicular. Sin embargo, el grado de inhibición mostrado fue menor al 50% en todos los casos, por lo que se concluye que, para observar efectos más claros y poder usar estos organismos como modelo de interacción planta-bacteria, es preciso incrementar las concentraciones de prueba para cada metal.

**Palabras clave:** Cromo, cadmio, *Lactuca sativa*, toxicidad

## Introducción

La contaminación de agua y suelos representa un problema que preocupa a los gobiernos y que influye económicamente en grandes sectores de la población, tales como el agropecuario y pesquero. Dentro de la diversidad de agentes contaminantes, los metales pesados, mercurio (Hg), plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As) y Cromo (Cr), constituyen un gran peligro ambiental, debido a su uso extensivo, a su toxicidad y a su amplia distribución (Baird, 2001).

Una de las herramientas que actualmente se utiliza para limpiar sitios contaminados con metales pesados es la biorremediación, que consiste en hacer uso de organismos vivos -generalmente plantas y microorganismos- para remover estos elementos de cuerpos de agua o de suelos contaminados (Baird, 2001). La fitorremediación, o biorremediación por plantas, es una tecnología que se estudia ya desde hace algunos años para estos fines (Boucard, Bardgett, Jones, & Semple, 2005; Jang, Seo, & Bishop, 2005; Purdy & Smart, 2008; Cansaran-Duman, 2011; Xu, y otros, 2014; Collin, y otros, 2014). Esta tecnología consiste en el uso directo de plantas verdes y sus microorganismos asociados para estabilizar o reducir la contaminación en suelos, lodos, sedimentos, agua superficial o agua subterránea (EPA, 2014). El uso de esta tecnología requiere de una previa investigación con respecto al tipo de microorganismos y plantas a utilizar, así como de las condiciones ambientales que influyen para que haya buenos resultados. Con respecto a las plantas, en estos estudios es común el uso de especies fáciles de cultivar, pero que además sean sensibles al tóxico que se desee estudiar. Esto último es importante ya que al estudiar los mecanismos de interacción planta-microorganismo en la remoción de contaminantes, se espera que el microorganismo aumente la capacidad de la planta para la remoción.

Recientemente hemos obtenido una colección de aislados bacterianos endófitos de la raíz de *Typha latifolia*, especie utilizada para la fitorremediación de sitios contaminados con metales pesados (Carranza *et al.*, 2008). Las bacterias aisladas tienen la capacidad de crecer en medio de cultivo suplementado con concentraciones desde 5 a 250 ppm de Pb y Cd, sugiriendo que esta capacidad podría estar relacionada con el proceso de fitorremediación realizado por la planta (Moctezuma-Granados *et al.*, 2014). Sin embargo, *T. latifolia* es difícil de cultivar en condiciones de laboratorio. Para comprobar la participación de los microorganismos en el proceso descrito es necesario desarrollar un modelo *in vitro* de la interacción planta-bacteria que sea rápido, económico y reproducible.

Existen trabajos en los que se ha abordado la evaluación de toxicidad usando las semillas de *Lactuca sativa* como modelo experimental, en diferentes aplicaciones y condiciones. Tóxicos ensayados en suelo han sido el pentaclorofenol (Martí *et al.*, 2007), y diversos compuestos solubles (Valerio *et al.*, 2007). También se ha monitoreado el avance de la biodegradación microbiana de suelos contaminados con biodiesel (Tamada *et al.*, 2012). En el agua, se ha estudiado el impacto de efluentes industriales (Charles *et al.*, 2011). Con respecto a metales pesados, Fjällborg *et al.* (2006) reportan la fitotoxicidad Ag, Zn, Fe, Cu y Mn en *Lactuca sativa*, mientras que Martí *et al.* (2007) evaluaron la toxicidad de suelos contaminados con metales pesados como el  $\text{Cr}^{+6}$ , también usando esta planta como modelo.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la toxicidad de soluciones de  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  y Cd en semillas de *Lactuca sativa*, con el fin de decidir el uso posterior de éstas como modelo en estudios de interacción planta-microorganismo, lo cual a su vez tiene aplicación directa en fitorremediación y en agricultura sustentable.

## Metodología

Para cumplir con el objetivo planteado se siguió la metodología descrita por Sobrero y Ronco (2004). Se utilizó un diseño experimental al azar, mediante una prueba estática usando como organismo de prueba semillas de *Lactuca sativa* L. Var. Mantecosa, libres de fertilizantes y plaguicidas, obtenidas de un mercado local. Los puntos finales a evaluar fueron: efecto en la germinación de las semillas y efecto en la elongación de hipocótilo y radícula. Todos los reactivos a utilizar fueron grado ACS. Se partió de soluciones patrón de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y de  $\text{Cd}(\text{Cl})_2$ . Se probaron 5 concentraciones diferentes para cada metal problema (2, 4, 6, 8 y 10 mg/L para  $\text{Cr}^{+6}$  –en adelante Cr -, 1, 2, 4, 6 y 10 mg/L para Cd y 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L para  $\text{Pb}^{+2}$  –en adelante Pb -). Se usó un control negativo empleando agua dura reconstituida, y un control positivo con un tóxico de referencia ( $\text{ZnSO}_4$  al 1%).

Se trabajó por triplicado para cada tratamiento. En condiciones estériles se dispusieron cajas de Petri de 100 mm de diámetro, colocando en el interior de cada una un disco de papel filtro (Whatman No. 3). Se marcó cada caja con los datos del tratamiento correspondiente, así como las fechas y horas de inicio y término del bioensayo. Cada papel filtro se saturó con 5 mL de su correspondiente concentración de metal, control positivo y control negativo, evitando que se formaran bolsas de aire; enseguida, con ayuda de una pinza de disección se colocaron en cada caja 20 semillas, dejando entre ellas espacio suficiente para el crecimiento de las radículas; enseguida se taparon las cajas, se colocaron de manera individual en bolsas plásticas oscuras y se llevaron a la cámara ambiental (PRENDO) a  $22 \pm 2$  °C, en condiciones de obscuridad, durante 120 h (cinco días). Al término de este tiempo se inspeccionaron las semillas en busca de signos subletales de fitotoxicidad: ápices radiculares con necrosis, pelos absorbentes poco o nada desarrollados, radículas con crecimiento ensortijado, necrosis en los cotiledones, etc., registrándose el número de semillas con estas características en cada caja. Además como primer punto final se anotaron los datos de semillas germinadas o no germinadas. Posteriormente se llevaron todas las cajas a un congelador, para realizar al siguiente día las mediciones de hipocótilo y radícula en cada semilla, con ayuda de una regla milimetrada (segundo punto final).

Para obtener el porcentaje de inhibición en la germinación de las semillas, se aplicó la ecuación (1). Los porcentajes de inhibición en la elongación de hipocótilo y radícula se obtuvieron con la ecuación (2). Para el análisis estadístico, se utilizó el programa GraphPad Prism versión 6.0. Los resultados de los efectos de los metales en los puntos finales se analizaron mediante un ANOVA simple en el caso de datos paramétricos, comparándose las medias mediante el método de Mann Whitney. Para los datos no paramétricos se aplicó la prueba de Kruskal Wallis y pruebas de *t* no pareadas para verificar diferencias entre las medias. Los resultados de toxicidad se expresan con los estimadores  $\text{CI}_{50}$  y  $\text{CI}_{95}$  (concentración del tóxico que produce 50 y 95 % de inhibición, sea en la germinación o en la elongación de radícula o hipocótilo) en el caso de respuesta aguda igual o mayor al 50%. Estos valores se calculan por interpolación lineal. Para evaluar sensibilidad a los tóxicos en los diferentes puntos finales, se estimaron los valores de NOEC (máxima concentración a la cual no se observa un efecto) y LOEC (mínima concentración a la cual se observa un efecto), los cuales se infirieron a partir del análisis de varianza y comparación de medias.

$$\%IG = [(C-T)/20] * 100$$

**Ecuación (1)**

Donde

%IG: porcentaje de inhibición en la germinación

C: Número de semillas germinadas en el control

T: Número de semillas germinadas a determinada concentración

$$\%I_E = [(LC - LT)/LC] * 100$$

**Ecuación (2)**

Donde

%I<sub>E</sub>: porcentaje de inhibición en la elongación de hipocótilo o radícula



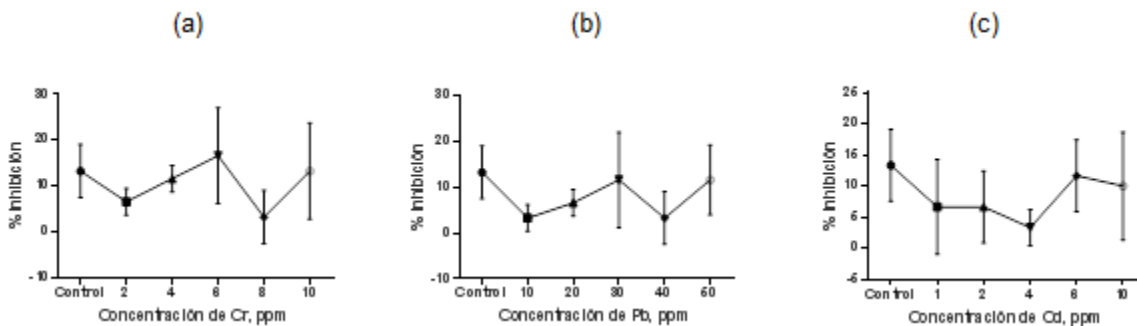
LC: longitud promedio (en mm) de hipocótilo o radícula en las semillas control

LT: longitud promedio (en mm) de hipocótilo o radícula en las semillas tratadas

## Resultados

**Inhibición en la germinación (efecto letal).**- En la Figura 1 se muestran los resultados de la inhibición en la germinación de semillas de *Lactuca sativa*, ejercida por Cr (a), Pb (b) y Cd (c) a diferentes concentraciones. El análisis estadístico no arrojó diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre los tratamientos y el control, esto sugiere que a las concentraciones ensayadas, ninguno de los tres metales inhibe la germinación en este organismo de prueba. Debido a ello, no fue posible determinar los parámetros  $CI_{50}$  o  $CI_{95}$ .

Bautista *et al.* (2013) probaron inhibición en la germinación de *Lactuca sativa* var. Batavia con Cr y Cd, en concentraciones de ambos metales del orden de  $\mu M L^{-1}$ , considerando como criterio de germinación una longitud radicular  $\geq 5$  mm; encontrando una inhibición significativa (%I) por Cd en concentraciones de 25 (%I= 64), 35 (%I= 82.5) y 50  $\mu M$  (%I= 92.5); mientras que para Cr no se encontraron diferencias significativas. La diferencia entre nuestros resultados y los del trabajo anterior podrían radicar en el protocolo que se siguió para la prueba, desde la variedad de semillas hasta el tiempo de la prueba, que fue de 12 días en comparación con el nuestro (5 días).



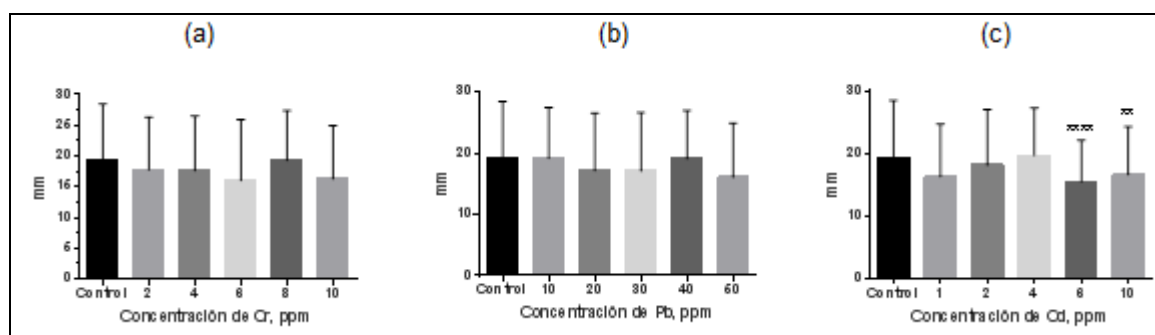
**Figura 1.** Curvas concentración-respuesta a Cr (a), Pb (b) y Cd (c). Inhibición en la germinación de *Lactuca sativa*.

**Efectos sub letales.**- Aun cuando no se presentaron efectos letales significativos en las semillas de *Lactuca sativa* como se vio anteriormente, la toxicidad aguda ejercida por los metales pesados se hizo evidente con la aparición de necrosis en hipocótilo y radícula, así como de radículas ensortijadas y ausencia de pelos absorbentes en algunos casos, todos ellos signos de toxicidad en este tipo de organismos de prueba. Con respecto al efecto en la elongación de hipocótilo, en la Figura 2 se muestra que Cr (a) y Pb (b) no tuvieron efecto significativo ( $p > 0.05$ ) a las concentraciones de prueba; por el contrario, Cd (c) sí lo mostró ( $p < 0.05$ ) a 6 y 10 ppm. De aquí puede inferirse que el NOEC para este metal fue de 4 ppm, es decir, que esta concentración es la máxima a la cual no se observa el efecto adverso. Por otro lado, el LOEC fue de 6 ppm, la mínima concentración en la cual se empieza a observar el efecto probado, en este caso la inhibición en la elongación del hipocótilo.

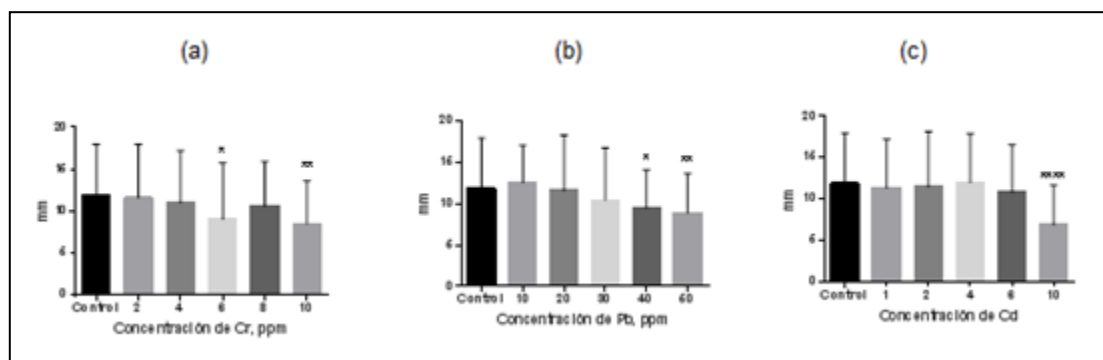
Con respecto a la elongación de radícula de *Lactuca sativa*, (Figura 3) hubo diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) para los tres metales contra el control: Cr (a), a 6 y 10 ppm; Pb (b), a 40 y 50 ppm y Cd (c), a 10 ppm. Del análisis estadístico se desprenden los valores de NOEC (Cr, 4 ppm; Pb, 30 ppm y Cd, 6 ppm) y LOEC (Cr, 6 ppm; Pb, 40 ppm y Cd, 10 ppm).

Los resultados del efecto adverso, expresados en % de inhibición en la elongación del hipocótilo fueron, para Cr:  $17.1 \pm 3.1$ ,  $17.7 \pm 18.8$ ,  $25.3 \pm 13.0$ ,  $9.9 \pm 7.7$  y  $23.9 \pm 13.5$  a 2, 4, 6, 8 y 10 ppm respectivamente; para Pb:  $-12.6 \pm$

14.3,  $-0.8 \pm 17.6$ ,  $-0.6 \pm 15.8$ ,  $-12.2 \pm 10.2$  y  $5.5 \pm 10.1$  a 10, 20, 30 40 y 50 ppm respectivamente; y para Cd:  $16.9 \pm 14.3$ ,  $7.6 \pm 12.4$ ,  $-0.5 \pm 5.7$ ,  $22.1 \pm 1.6$  y  $15.4 \pm 7.2$  a 1, 2, 4, 6 y 10 ppm respectivamente.



**Figura 2.** Efecto en la elongación de hipocótilo en semillas de *Lactuca sativa*, a diferentes concentraciones de Cr (a), Pb (b) y Cd (c).



**Figura 3.** Efecto en la elongación de radícula en semillas de *Lactuca sativa* a diferentes concentraciones de Cr (a), Pb (b) y Cd (c).

Estadísticamente no hubo diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre los tratamientos y el control, lo cual sugeriría que el hipocótilo no se ve afectado. Cabe señalar que algunos de los individuos de prueba presentaron un efecto contrario a la inhibición, llamado hormesis. Esto se puede observar con Pb (b), a 10 y 40 ppm. La hormesis se ha observado en una amplia variedad de organismos y puntos finales de toxicidad, y es inducida por factores de estrés físico o químico (Belz y Piepho, 2012). Este fenómeno no debe interpretarse como positivo, se ha observado que algunos compuestos a bajas concentraciones estimulan la elongación de hipocótilo y radícula en estas semillas; además, algunos reportes de ensayos con semillas de lechuga en conjunto con otros organismos de prueba, arrojaron resultados de exaltación que se corresponden con toxicidad en los otros modelos (Sobrero y Ronco, 2004).

En lo que corresponde a la inhibición en la elongación de la radícula, los resultados, expresados en %, fueron:  $-0.7 \pm 20.4$ ,  $-1.8 \pm 18.6$ ,  $-6.8 \pm 29.4$ ,  $4.0 \pm 4.5$  y  $38.5 \pm 18.2$  a 2, 4, 6, 8 y 10 ppm respectivamente; para Pb:  $-12.8 \pm 8.0$ ,  $-3.9 \pm 20.9$ ,  $6.1 \pm 24.5$ ,  $15.0 \pm 11.6$  y  $20.4 \pm 10.9$  a 10, 20, 30, 40 y 50 ppm respectivamente; y para Cd:  $-0.7 \pm 20.4$ ,  $-1.8 \pm 18.6$ ,  $-6.8 \pm 29.4$ ,  $4.0 \pm 4.5$  y  $38.5 \pm 18.2$  a 1, 2, 4, 6 y 10 ppm respectivamente. Aun cuando no hubo diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ) entre los tratamientos y el control, se observa una clara tendencia de aumento en la inhibición conforme se incrementan las concentraciones de los metales, sobre todo con Cr y Pb. Comparando con el efecto en la elongación del hipocótilo, se observa que la radícula resultó más afectada, esto concuerda con lo observado por Sobrero (2010), quien apuntó que la radícula es más sensible que el hipocótilo con soluciones metálicas de Cu, Cr y Cd. Bautista *et al.* (2013) también reportan inhibición en la elongación radicular sólo para Cd. Por otra parte, al igual que con el hipocótilo, en nuestros resultados se observó el fenómeno de hormesis o exaltación en la elongación de la radícula, más notorio con Pb a 10, 20 y 30 ppm, y con Cd a 1, 2 y 4

ppm. En el trabajo mencionado con anterioridad se observó también este fenómeno con Cr a  $35 \mu\text{M L}^{-1}$ , aunque los autores lo consideran como un efecto estimulador.

En general, los metales pesados ejercen su toxicidad sobre las proteínas (en particular las enzimas), ya sea uniéndose a los grupos SH de las mismas, o bien por desplazamiento de algún metal esencial que actúa como cofactor enzimático (Hodgson, 2010). En las semillas, la inhibición en la germinación y en el crecimiento de hipocótilo y radícula son signos de toxicidad, ya que se podrían estar afectando las reacciones metabólicas necesarias para que ocurra la división celular.

## Conclusiones

Los metales inhibieron, aunque no significativamente, la germinación de *L. sativa* a las concentraciones y condiciones de ensayo; también hubo efectos sub letales, sobre todo en la inhibición de la elongación radicular. Sin embargo, el grado de inhibición mostrado fue menor al 50% en todos los casos, por lo que es preciso aumentar las concentraciones de los metales para observar efectos más claros y poder usar esta planta como modelo de interacción planta-bacteria.

**Agradecimientos.-** Los autores agradecen al Fondo de Apoyo a la Investigación (FAI) 2014 de la UASLP y al Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) por los apoyos otorgados para la realización de este trabajo.

## Referencias Bibliográficas

- Albert, L.A. (2012). *Curso básico de Toxicología Ambiental*, Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, México, 311 pp.
- Baird, C. (2001). *Química Ambiental*, Reverté, Barcelona.
- Bautista, O.V., Fischer, G. y Cárdenas, J.F. (2013). Cadmium and Chromium effects on seed germination and root elongation in lettuce, spinach and Swiss chard. *Agron Colomb.*, **31**(1), 48-57.
- Belz, R.G. & Piepho, H.P. (2012). Modeling effective dosages in hormetic dose-response studies. *PLoS ONE* 7(3): e33432. doi:10.1371/journal.pone.0033432.
- Boucard, T., Bardgett, R., Jones, K., & Semple, K. (2005). Influence of plants on the chemical extractability and biodegradability of 2,4-dichlorophenol in soil. *Environ Pollut*, **133**(1), 53-62.
- Cansaran-Duman, D. (2011). Study on accumulation ability of two lichen species *Hypogimnia physodes* and *Usnea hirta* at iron-steel factory site, Turkey. *J Environ Biol.*, **32**(6), 839-44.
- Carranza, A. C., Alonso, C. A. J., Alfaro de la Torre, M. C. y García De la Cruz, R. F. (2008). Accumulation and Distribution of Heavy Metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from Artificial Lagoon in San Luis Potosí, México. *Water Air Soil Pollut.* 188: 297-309.
- Charles, J., Sancey, B., Morin-Crini, N., Badot, P., Degiorgi, F., Trunfio, G., & Crini, G. (2011). Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicol Environ Saf.*, **74**(7), 2057-64.
- Collin, B., Doelsch, E., Keller, C., Cazevieuille, P., Tella, M., Chaurand, P., Meunier, J. (2014). Evidence of sulfur-bound reduced copper in bamboo exposed to high silicon and copper concentrations. *Environ Pollut*, **187C**, 22-30.
- EPA. (24 de Enero de 2014). *Using Phytoremediation to Clean Up Sites*. Obtenido de Superfund: Sitio web de la United States Environmental Protection Agency: <http://www.epa.gov/superfund/accomp/news/phyto.htm>
- Fjällborg, B., Li, B., Nilsson, E., & Daye, G. (2006). Toxicity identification evaluation of five metals performed with two organisms (*Daphnia magna* and *lactuca sativa*). *Arch Environ Contam Toxicol.*, **6**(3), 196-204.
- Hodgson, E. (2010). *A textbook of modern Toxicology*, 4a. Ed. Wiley, U.S.A. 648 pp.
- Jang, A., Seo, Y., & Bishop, P. (2005). The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch. *Environ Pollut.*, **1**, 117-127.
- Martí, E., Sierra, J., Sánchez, M., Cruañas, R., & Garau, M. (2007). Ecotoxicological tests assesmente of soils polluted by chromium (VI) or pentachlorofenol. *Sci Total Environ*, **378**(1-2), 53-7.
- Moctezuma-Granados C., Carranza-Alvarez C., Pacheco-Aguilar J.R., Arvizu-Gomez I., Zavala-Cuevas D., Hernández-Benavides D., Rubio-Salazar J.E., Hernández-Morales A. (2012). Aislamiento y Caracterización de bacterias tolerantes a plomo a

- partir de la rizosfera de *Typha latifolia* (Espadaña). Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. P.1489-1493. ISBN 978-607-95593-2-8
- Purdy, J., & Smart, L. (2008). Hydroponic screening of shrub willow (*Salix* spp.) for arsenic tolerance and uptake. *Int J Phytoremediation*, 10(6), 515-28.
- Sobrero, M.C. (2010). Tesis de Doctorado: Estudio de la fitotoxicidad de metales pesados y del herbicida glifosato en ambientes acuáticos. Bioensayos con plantas vasculares como organismos diagnóstico, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- Sobrero, M., & Ronco, A. (2004). Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). En G. C. (editora), *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. (págs. 71-79). México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).
- Tamada, I., Montagnolli, R., Lopes, P., & Bidoia, E. (2012). Toxicological evaluation of vegetable oils and biodiesel in soil during the biodegradation process. *Brazilian Journal of Microbiology*, 15761581.
- Valerio, M., García, J., & Peinado, F. (2007). Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Sci Total Environ*, 378(1-2), 63-6.
- Xu, Y., Sun, g., Jin, J., Liu, Y., Luo, M., Zhong, Z., & Liu, Z. (2014). Successful bioremediation of an aged and heavily contaminated soil using a microbial/plant combination strategy. *J Hazard Mater.*, 264, 430-8.

# **AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DEVIDO À PRESENÇA DE GLIFOSATO EM LINHA FÉRREA, PRÓXIMA AO CORPO HÍDRICO, NA REGIÃO DO RECÔNCAVO DA BAHIA**

## *ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF GLYPHOSATE IN THE RAILROAD TRACKS, NEXT TO THE WATER BODY IN THE REGION OF RECÔNCAVO, BAHIA*

**Sheyla Mayara Feitosa Lisboa<sup>1\*</sup>**  
**Éden Porto Magalhães Sarmiento<sup>2</sup>**  
**Alessandra Cristina Silva Valentim<sup>1</sup>**  
**Emanoella Rodrigues Ribeiro de Oliveira<sup>1</sup>**

### **Abstract**

*To inhibit the growth of weeds at a railway line, and thus preserve, is used herbicides. In the existing railway line in the Reconcavo of Bahia, Brazil, Glyphosate, an agricultural herbicide, is commonly used to control weeds. Because of this railroad be located close to the banks of the River Capivari, created the need to evaluate the impact of the contamination caused by the herbicide in the soil from the banks of the railway line. To determine the presence of contamination ecotoxicological assays were performed using as test organisms: Earthworms *Eisenia andrei* (Oligochaeta) and arthropod *Folsomia candida* (Collembola). When testing toxicity of glyphosate using the leak test, the organisms were tested with soils collected. The results of tests run, it was observed that there was no toxicity of the soil sample test for both *Eisenia andrei* as for *Folsomia candida*, but there was an imminent soil contamination by the herbicide compounds, due to continued use, may entail limiting percentage of leakage. Terrestrial ecotoxicological tests are important tools for analyzing contamination of edaphic systems, since the location needs attention, to avoid behavioral and metabolic changes in sensitive organisms in the natural ecosystem and the activities of local families.*

**KeyWords:** Toxicity, Herbicide, Soil contamination.

<sup>1</sup> Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

<sup>2</sup> Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

\*Sheyla Mayara Feitosa Lisboa: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Rua Luiz Vargas Leal, nº143 – Centro, Cruz das Almas, Bahia. CEP: 44.380-000. Brasil. E-mail: [shel.lisboa@gmail.com](mailto:shel.lisboa@gmail.com).

## Resumo

Para inibir o crescimento de plantas daninhas em uma linha férrea e assim a preservar, utiliza-se herbicidas. Na linha férrea existente no Recôncavo da Bahia, Brasil, o Glifosato, um herbicida agrícola, é comumente utilizado no controle dessas plantas. Devido ao fato dessa ferrovia localizar-se próxima às margens do Rio Capivari, criou-se a necessidade de avaliar o impacto da contaminação causada pelo herbicida nos solos das margens da linha do trem. Para averiguar a presença de contaminação foram realizados ensaios ecotoxicológicos utilizando como organismos-teste: minhocas da espécie *Eisenia andrei* (Oligochaeta) e o artrópodes *Folsomia candida* (Collembola). No ensaio de toxicidade do Glifosato, utilizando o teste de fuga, os organismos foram submetidos a testes com os solos coletados. Nos resultados dos ensaios de fuga, foram observados que não houve toxicidade das amostras dos solos-teste tanto para a *Eisenia andrei* quanto para a *Folsomia candida*, porém houve a iminência de uma contaminação do solo pelos compostos do herbicida, devido a continuidade do uso, pode acarretar limitantes percentuais de fuga. Os ensaios ecotoxicológicos terrestres são importantes ferramentas de análise da contaminação dos sistemas edáficos, visto que, a localidade necessita de atenção, para não haver modificações comportamentais e metabólicas em organismos sensíveis no ecossistema natural e nas atividades das famílias da região.

**Palavras-chave:** Toxicidade, herbicida, Contaminação do solo.

## Introdução

No ano de 1860 começaram as instalações das linhas férreas do Recôncavo, estado da Bahia, Brasil. A cidade de São Félix, em 1878 foi contemplada com uma delas que em 1883 já fazia parte da realidade socioeconômica local. As ferrovias foram agentes de mobilização e aperfeiçoamento do sistema de exportação de produtos oriundos das propriedades rurais dos grandes empresários do sistema agroexportador, o que também estimulou a construção da ponte Dom Pedro II, melhorando o acesso à cidade. A linha férrea do Recôncavo baiano atingiu vários municípios como Cruz das Almas, São Félix, Cachoeira e Santo Amaro, entre outras, criando uma rede de transporte eficiente para época. Hoje em dia, a ferrovia continua funcionando como transporte de carga, mas perdeu muitas das diversas funções que havia antes, como o transporte de pessoas (Santana, 2013).

Para que os trilhos fiquem em condições de serem utilizados é necessário à realização de um processo de manutenção, dentre eles, um dos mais importantes, é a retirada do mato que cresce em volta. Parecem inofensivas, porém as ervas que crescem ao lado ou entre os trilhos de trem podem causar muitos problemas. Essas plantas, chamadas de daninhas ou invasoras, quando ficam bem secas se transformam em material inflamável, provocando incêndios com muita facilidade. E, nos períodos de maior pluviosidade sobre os trilhos, causam o patinamento das rodas, impedindo o trem de sair do lugar, além de aumentar a dificuldade de drenagem da via. Sendo assim, utiliza-se o sistema de pulverização de herbicidas para eliminar apenas as plantas que realmente atrapalham a locomoção dos trens, sem deixar as encostas desprovidas de proteção vegetal (FAPESP, 2006).

O herbicida Glifosato é comumente utilizado para controle do crescimento de plantas daninhas ao longo da linha férrea do Recôncavo Baiano. A influência do herbicida deve-se ao baixo valor econômico do produto e por possuir diversos modos de ação nessas plantas, como bloquear a germinação das sementes ou o estabelecimento de mudas, impedir a produção de carboidratos essenciais, proteínas ou lipídios pelas plantas; ou desidratar folhas e caules (Ferreira et al., 2005). Ele é um herbicida pós-emergente, pertencente ao grupo químico das glicinas substituídas, classificado como não seletivo e de ação sistêmica. Apresenta largo espectro de ação, o que possibilita um excelente controle de plantas daninhas anuais ou perenes, tanto de folhas largas como estreitas. As aplicações do produto devem sempre ser dirigidas sobre as plantas daninhas seguindo as recomendações técnicas e boas práticas agrícolas. Se utilizado dessa forma não causará qualquer interferência no metabolismo, desenvolvimento das outras plantas ao redor e contaminação de solo e água. Assim, toda vez que for aplicado de forma inadequada e entrar em contato com o ambiente ao qual ele não deveria ser aplicado, o produto também expressará sua atividade herbicida e causará danos, acumuladas as proporções de dose e suscetibilidade desse ambiente. O glifosato é rapidamente degradado por microrganismos do solo, sendo que sua meia-vida média (tempo médio necessário para que metade da quantidade aplicada do produto seja degradada) é de 32 dias. Esse resultado foi obtido em 47 estudos conduzidos em campos agrícolas e áreas de reflorestamento em diferentes localidades geográficas (Giesy et al., 2000 *apud* Galli e Montezuma, 2005).

O Glifosato possui capacidade tóxica a depender das características químicas do solo local, ou seja, como o herbicida analisado possui carga líquida positiva pode aumentar sua adsorção à argila e matéria orgânica do solo, que possui carga negativa (Coutinho e Mazo, 2005). A continuidade do uso de herbicidas, na manutenção de ferrovias, para o controle de plantas daninhas, ao apresentar substâncias residuais no solo, pode causar efeitos negativos aos organismos edáficos. Dada a importância do solo como agente tamponador das variações de temperatura e fluxos de água, reservatório de água e nutrientes para plantas e outros organismos, além de, habitar organismos decompositores na ciclagem e disponibilização de nutrientes (Andréa, 2010), há a necessidade de avaliar os contaminantes do solo, através da biodisponibilidade do herbicida devido à exposição e absorção em organismos-sensíveis, promovendo algum tipo de alteração no comportamento e/ou metabolismo.

Os ensaios ecotoxicológicos caracterizam-se como um instrumento de avaliação do comportamento dos organismos expostos à determinada substância poluente, representa uma ferramenta complementar à análise química (Crouau e Moia, 2006). Os efeitos dos herbicidas são investigados através de ensaios ecotoxicológicos, que considera e correlaciona à ecologia, a toxicologia e a química (Römbke e Moltmann, 1996), aplicados por meio de critérios específicos e organismos-teste padronizados. No Brasil, o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Desenvolvimento dos Recursos Naturais Renováveis) exige somente o teste de toxicidade aguda (ABNT, 2007), porém aceita resultados obtidos por meio das metodologias internacionais como os testes da OECD (Organização Europeia de Cooperação e Desenvolvimento Econômico), da EPA (Agência Americana de Proteção do Ambiente) e da ISO (Organização Internacional para Padronização) entre outros.

Nos ecossistemas terrestres, representados pelos invertebrados e micro-organismos, como artrópodes, microartrópodes e oligoquetas, responsáveis por diversos processos cíclicos biológicos e bioquímicos, determinam as demandas de nutrição das plantas (Cortet et al., 1999). Quando os testes estão relacionados aos invertebrados do solo, utilizam-se organismos bioindicadores padronizados, como exemplo de organismos regulamentados da macrofauna e mesofauna do solo, respectivamente: a minhoca da espécie *Eisenia andrei* (Oligochaeta) e o artrópode *Folsomia candida* (Collembola). Por acolherem critérios essenciais: importante papel ecológico no solo; amplamente distribuídos em diversas regiões geográficas; apresentam-se em contato contínuo com o substrato, podendo sofrer consequências das substâncias químicas; possuem alta taxa de reprodução de curto período; além da facilidade de cultura laboratorial (Alves, 2010).

O estudo consistiu em avaliar, através de testes ecotoxicológicos utilizando organismos terrestres, a toxicidade do herbicida Glifosato nos solos que margeiam a ferrovia, em uma localidade que ameaça a margem de uns dos principais rios da região, o Capivari, devido a grande intensidade do uso do solo e da água por meio das atividades de agricultura familiar como implantação e irrigação das culturas e dessedentação dos animais. Estes ensaios ainda podem propor dosagens de substâncias para que as condições do meio terrestre não sejam afetadas, não comprometendo a sustentabilidade do sistema de decomposição da matéria orgânica e manter a fertilidade do solo.

O propósito da pesquisa foi avaliar a concentração do herbicida-Glifosato, observando o seu potencial de contaminação em solos nas margens da linha férrea, que percorre parte do Recôncavo da Bahia, por meio de ensaios ecotoxicológicos, através do comportamento de fuga de dois organismos terrestres: a *Eisenia andrei* e a *Folsomia candida*. Tal estudo foi importante para analisar os níveis seguros da presença do herbicida nos solos, visto que, as margens da ferrovia encontra-se paralela à margem do importante Rio Capivari.

## **Metodologia**

Os testes ecotoxicológicos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia Terrestre da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), no campus de Cruz das Almas, Bahia. Os organismos cedidos para a execução dos ensaios foram cultivados no mesmo laboratório. Os solos utilizados nos testes foram coletados nas duas margens da linha férrea, paralelas à margem do rio, (Figuras 1 e 2), e em uma área de referência (supostamente de solo não contaminado), na região do Recôncavo da Bahia no Brasil, com o intuito de verificar uma possível contaminação pelo Glifosato. As amostras de solo foram acondicionadas em sacos plásticos para não serem contaminadas e alocadas sob refrigeração para manter as características físico-químicas no transporte ao laboratório.



Fonte: Alessandra Cristina Silva Valentim, 2014.

**Figura 1.** Linha férrea paralela ao Rio Capivari no local de coleta.



Fonte: Alessandra Cristina Silva Valentim, 2014.

**Figura 2.** Local de coleta do solo, margens direita e esquerda respectivamente.

O método adotado para os testes ecotoxicológicos foi o ensaio de comportamento de fuga, ou mais conhecido como teste de fuga, que proporciona determinar a biodisponibilidade de substâncias químicas ou de contaminantes no solo, assim o comportamento de fuga dos organismos revela-se como indicador toxicológico (ISO, 2007). Nos testes de fuga são necessários testes de referência que irão validar o ensaio ecotoxicológico, pois analisará o desempenho e a sensibilidade dos organismos ao xenobiótico. Assim, utiliza-se o Ácido Bórico (AB) nas concentrações de 50, 100, 200, 400 e 800 (mg de AB/Kg solo), as quais foram definidas por Amorim (2013).

A disposição dos organismos-teste no ensaio foi a seleção de vinte organismos-teste de *Folsomia candida* e dez organismos-teste de *Eisenia andrei* (fase adulta com biomassa entre 300mg e 600mg), soltos simultaneamente no centro de cada recipiente-teste com duas porções de solo devidamente peneirados (malha de 2mm), denominados como solo-controle (livre de contaminação) e o solo-teste. De acordo com a recomendação do fabricante do herbicida deve-se utilizar a concentração limite de 10% para aplicação do produto. As porções (gramas) de solo nos recipientes-teste variam com o organismo-teste a ser analisado: para as minhocas foi utilizado 200g de cada solo, no entanto, para as collembolas foi utilizado 30g. O tempo de exposição para o ensaio de toxicidade foi de 48 horas para os dois organismos-teste envolvidos.

No final do período de ensaio (48 horas), o solo-controle e os solos-teste foram separados por inserção do divisor. Um lado do vasilhame de ensaio foi esvaziado para outro recipiente, seguido de remoção do divisor. Na verificação das Collembolas, ambos os solos foram inundados com água, houve adição de algumas gotas de tinta e agitação suave com uma espátula, os animais flutuaram sobre a superfície da água e então, contadas. Na contagem das minhocas há apenas a separação dos solos.

Para o cálculo da porcentagem de fuga de bioindicadores nos ensaios ecotoxicológicos é possível através das equações com referência das ISO 17512-1 (Equação 1) e ISO 17512-2 (Equação 2):

$$M_{\%} = \left( \frac{n_c - n_t}{N} \right) * 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$C_{\%} = \left( \frac{n_c - n_t}{N} \right) * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde

$C_{\%}$  e  $M_{\%}$ : percentual de fuga final para Collembolas e minhocas, respectivamente;

$n_c$ : número de organismos-teste presente no solo-controle;

$n_t$ : número de organismos-teste presente no solo-teste;

$N$ : número total de organismos-teste envolvidos em cada recipiente-teste.



Nesta pesquisa foram realizados experimentos com os solos-teste das duas margens da ferrovia (supostamente contaminados) e o solo-controle (supostamente sem contaminação) sem concentrações adicionais de Glifosato. As amostras das margens da ferrovia foram propositalmente coletadas para verificar se há contaminação pelo herbicida, a fim de averiguar se a quantidade do produto aplicado está de acordo com as especificações e, caso haja algum desequilíbrio no solo, haverá indicações de toxicidade aos organismos-testes e, assim, serem concentrações também tóxicas para outros organismos do local, devido à continuidade de aplicação. De acordo com a ISO, o solo apresenta efeito tóxico quando menos de 20% dos organismos são encontrados no solo contaminado, determinando o limite de toxicidade que representa e garante a significância da toxicidade dos solos-teste.

Em todos os ensaios de fuga do presente trabalho houve triplicatas. A porcentagem de fuga apresentada nos resultados é a porcentagem de fuga final dos organismos-teste, ou seja, a média aritmética das porcentagens de fuga parciais (de cada replicata), em referência às suas margens.

## Resultados e Discussão

Para a validação dos organismos terrestres foram realizados ensaios ecotoxicológicos em solos com concentração de 200 mg A.B/Kg de solo, onde foi verificado o percentual de fuga 41%, tornando os organismos-teste válidos para os ensaios de toxicidade. Tendo assim, os critérios de validade dos testes obedecidos em todas as análises por apresentar a quantidade de organismos no solo-controle maior que 50%.

Para a *Eisenia andrei* o resultado dos testes ecotoxicológicos dos solos-teste apresentaram para a margem direita da linha férrea o ensaio de fuga não representou característica tóxica para o organismo-teste, visto que, o percentual de fuga foi nulo; na margem esquerda representa a iminência de contaminação do solo pelo poluente, devido à taxa de fuga ser de 20% (Tabela 1).

**Tabela 1.** Percentual de Fuga nos solos-teste para a *Eisenia andrei*:

| $M_{\%}$ margem direita | $M_{\%}$ margem esquerda |
|-------------------------|--------------------------|
| 0                       | 20                       |

Para a *Folsomia candida* o resultado dos testes para a margem direita apresentou a proximidade de toxidade aos organismos, devido à taxa de fuga ser 20%. Na margem esquerda, com dados de 10% da taxa de fuga, não representa um comportamento de risco para o organismo-teste (Tabela 2).

**Tabela 2.** Percentual de Fuga nos solos-teste para a *Folsomia candida*:

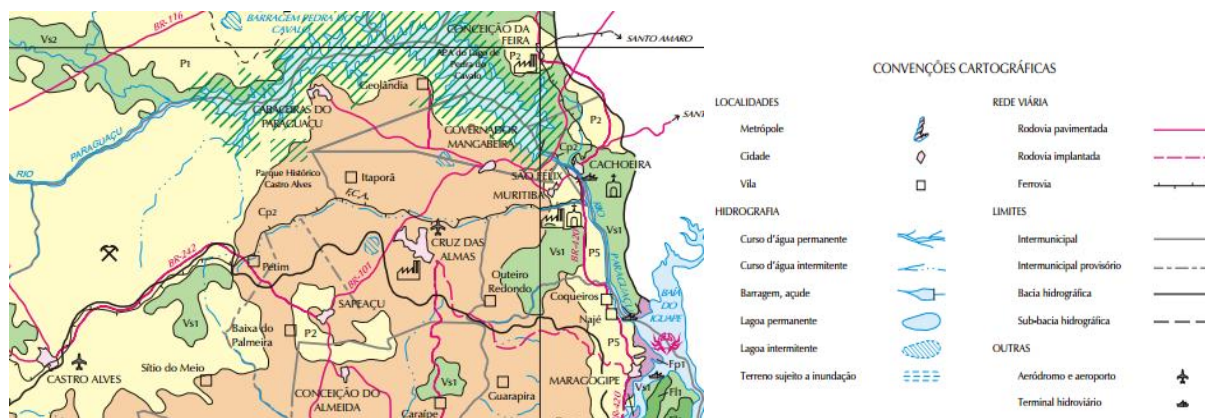
| $C_{\%}$ margem direita | $C_{\%}$ margem esquerda |
|-------------------------|--------------------------|
| 20                      | 10                       |

A preferência pelo solo-controle é percebida através das Collembolas nas duas margens e pelas minhocas na margem esquerda da linha férrea, o que indica uma maior quantidade de organismos alocados no solo de referência. Como o número de bioindicadores que permaneceram no solo-teste, em cada recipiente-teste, nos ensaios de fuga, não foram menores que 20%, os solos-teste não apresentaram características tóxicas a estes organismos. No entanto, como a porcentagem de fuga final para dois cenários apresentaram 20%, significa que há um risco de contaminação do solo, devido ao comportamento de fuga dos organismos avaliados, e que há uma alteração do meio, implicando o herbicida como agente de toxicidade.

A proximidade de contaminação do solo reflete uma perigosa ameaça pelo uso contínuo do herbicida na linha férrea para o controle das ervas daninhas, devido à ausência de seletividade dos compostos do Glifosato com o solo e que,

consequentemente, representará características tóxicas para os organismos terrestres. Além disso, caso haja um acréscimo da dosagem do herbicida na aplicação, será crescente os efeitos negativos ao ecossistema local.

O Rio Capivari percorre 42km do ponto inicial, a Estação Ferroviária de Petim em Castro Alves, ao ponto final, onde desagua no Rio Paraguaçu, em São Félix. Este manancial intermitente acompanha paralelamente a linha férrea do Recôncavo da Bahia em quase toda sua extensão, representado na Figura 3. Daí a preocupação de ação do herbicida no solo da ferrovia, em que os compostos podem ser carregados devido ao fluxo de água e a inclinação do relevo, pois o nível do rio está abaixo do nível da linha férrea.



Fonte: Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia (SEI), 2000.

**Figura 3.** Uso atual das terras na Bacia do Rio Paraguaçu e sub-bacias do Rio Jaguaripe e Jequiriça. Mapa adaptado para visualização da Linha de Ferro próxima ao percurso do Rio Capivari, desde a Estação de Petim até São Félix.

## Conclusão

Os testes ecotoxicológicos, realizados nesta pesquisa, com organismos terrestres como a *Folsomia cãndida* (*Collembola*) e a *Eisenia andrei* (*Oligochaeta*), não podem ser conclusivos de contaminação do solo pelo Glifosato, pois ainda seria necessário avaliar outros organismos padronizados, como também, devido às substâncias do herbicida, estimar o comprometimento na água. Além de desconhecer a concentração do herbicida aplicado ao longo da linha férrea, ou seja, não conceber se a recomendação do fabricante de aplicação do produto é obedecida. Entretanto, há o uso do solo e da água nas proximidades da ferrovia, o que apresenta um cenário favorável para o desequilíbrio e, consequentemente, risco ao ecossistema e aos agricultores familiares.

Pelo fato de saber que o tempo de permanência do herbicida no solo é curto e por desconhecer o período de aplicação do produto é possível melhorar os ensaios ecotoxicológicos realizados, fazendo coletas periódicas e outros testes de comportamento de fuga simulando aplicações do herbicida no local em diferentes concentrações nos recipientes-teste em laboratório. Assim, poderia traçar um perfil de porcentagem de fuga diante de vários cenários, permitindo uma análise do potencial de contaminação dos solos-teste.

Diante dos resultados obtidos foi possível concluir que os ensaios ecotoxicológicos são importantes instrumentos de avaliação dos riscos ecológicos que podem ser causados pela aplicação de herbicidas no solo. Com isso, através dessas pesquisas podem-se determinar dosagens com concentrações eficientes e seguras para que essas não sejam nocivas aos ecossistemas.

## Referências bibliográficas

- Alves, P. R. (2010) Avaliação ecotoxicológica de agrotóxicos em *Eisenia andrei* (Oligochaeta) e *Folsomia cándida* (Collembola). 2010. 118f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina;
- Amorim, M. J. B.(2013) et al. Boric acid as reference substance: pros, cons and standardization. Disponível em: <<http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10646-011-0832-9.pdf>>. Acesso em: 15 de maio de 2014;
- Andrea, M. M. de.(2010) O uso de minhocas como bioindicadores de contaminação de solos. Acta Zoológica Mexicana (nueva serie), núm. 2, p.95-107, Instituto de Ecología, A.C. Xalapa, México;
- Cortet, J. et al.( 1999) The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. European Journal of Soil Biology, França, v.35, n.3, p. 115-134, jul./set;
- Coutinho, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o Herbicida glifosato. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n6/26835.pdf>>. Acesso em: 09 de maio de 2014;
- Ferreira, F. A.; Silva, A. A. da; Ferreira, L. R..(2005) Mecanismos de Ação de Herbicidas. In: Congresso Brasileiro de Algodão, 5., Salvador, 2005. Algodão, uma fibra natural: Anais... Campina Grande: EMBRAPA Algodão;
- Galli A. J. B.; Montezuma, M. C. (2005) Glifosato: Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. ACDCOM Gráfica e Editora Ltda., São Paulo, São Paulo;
- International Organization For Standardization.(2008) ISO 17512 - 1: soil quality: avoidance test for testing the quality of soils and effects of chemical on behavior. part1: test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*). Geneva, Suíça;
- International Organization For Standardization.(1996) ISO 17512 - 2: soil quality: avoidance test for testing the quality of soils and effects of chemical on behavior. Part2: test with collembolans (*Folsomia candida*). Geneva, Suíça, 2011;
- Rombke, J.; Moltmann, J. F. Applied Ecotoxicology. Boca Raton: CRC Lewis, p.282;
- SANTANA, G. As Estradas de Ferro nos chãos do Recôncavo. Disponível em: <<http://www.ufrb.edu.br/lehrb/2013/06/11/as-estradas-de-ferro-nos-chaos-do-reconcavo/>>. Acesso em: 15 de maio de 2014;
- Superintendência De Estudos Econômicos e Sociais Da Bahia. SEI – Uso atual das terras na Bacia do Rio Paraguaçu e sub-bacias do Rio Jaguaripe e Jequiçá, 2000. Disponível em: <[http://www.sei.ba.gov.br/images/publicacoes/download/sep/mapas/sep\\_50\\_bacia\\_paraguacu.pdf](http://www.sei.ba.gov.br/images/publicacoes/download/sep/mapas/sep_50_bacia_paraguacu.pdf)>. Acesso em: 20 de maio de 2014;

# FITOTOXICIDADE DE LODO SÉPTICO COMPOSTADO

## PHYTOTOXICITY OF SEPTIC SLUDGE COMPOSTED

**Bruno Lucio Meneses Nascimento** <sup>1\*</sup>

**Grazielly dos Santos Lima** <sup>1</sup>

**Laryssa Barbosa Fernandes** <sup>1</sup>

**Gracy Ferreira de Oliveira** <sup>1</sup>

**Ronaldo Stefanutti** <sup>1</sup>

### Abstract

*The objective of this study was to evaluate the phytotoxicity of septic sludge compost under different aeration systems. The experiment was conducted at Fazenda Mastruz com Leite, situated in the Municipality of Pentecoste-CE and tree pruning used were from the pruning cuts and processes performed in the city of Fortaleza. The statistical scheme adopted was a completely casual and design provisions based on a 2x3 factorial, which evaluated two systems aeration (forced aeration by blowing air with wind turbines and mechanical aeration with tractor) and three periods of compost (0, 30 and 60 days), with three replications. To test the phytotoxic initially prepared aqueous extract was used 10 g of compost residue (dry weight) with 100 ml of distilled water. The test was done in a Petri dish 9 cm in diameter which was two sheets of filter paper. The filter paper was moistened with 5 mL of distilled water in the control treatment and 5 mL of aqueous extract for treatments related to each sample. Aerated with forced aeration windrow system, although they have reached a lower peak temperature, obtained positive response in terms of reduced phytotoxicity and total coliforms from septic sludge. The rate of germination and root growth of lettuce increased with time, This indicates that the septic sludge compost, compared to immature, probably has less potential for reducir biochemical activities and meristematic divisions that occur during germination and growth of plant roots .*

**Key Words:** Septic Tank, Sewage sludge, Lettuce.

---

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental-DEHA, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará.

\* Autor correspondente: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici. Av. Mister Hull, s/n, Bairro:Pici, Fortaleza-CE- CEP: 60021-970 - Brasil - Tel: (85) 3366-9623 - e-mail: [brunoimpma@hotmail.com](mailto:brunoimpma@hotmail.com)

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a fitotoxicidade do lodo séptico compostado sob diferentes sistemas de aeração. O experimento foi realizado na Fazenda Mastruz com Leite, situada no Município de Pentecostes-CE e a poda de árvore utilizada foi oriunda dos processos de podas e cortes realizados no município de Fortaleza-CE. O esquema estatístico adotado foi um delineamento inteiramente casual e disposto com base em um fatorial 2x3, onde se avaliou dois sistemas de aeração (aeração forçada por insuflação de ar com aerogeradores e aeração mecânica com trator) e três períodos de compostagem (0, 30 e 60 dias), com três repetições. Para o teste fitotóxico inicialmente foi preparado o extrato aquoso utilizado 10 g do resíduo compostado (massa seca) com 100 mL de água destilada. O teste foi feito em placa de Petri com 9 cm de diâmetro onde estava duas folhas de papel filtro. O papel filtro foi umedecido com 5 mL de água destilada no tratamento controle e 5 mL do extrato aquoso para os tratamentos referente à cada amostra. As leiras aeradas com sistema de aeração forçada, embora tenham alcançado um menor pico de temperatura, obtiveram resposta positiva em termos de redução da fitotoxicidade e de coliformes totais do lodo séptico. A taxa de germinação e crescimento radicular da alface aumentou com o tempo, Isso indica que o lodo séptico compostado, quando comparado ao imaturo, provavelmente tenha menor potencial para reduzir as atividades bioquímicas e divisões meristemáticas que ocorrem durante a germinação e crescimento das raízes das plantas.

**Palavras chave:** Fossa séptica, Lodo de esgoto, Alface.

## Introdução

Os resíduos orgânicos depois de higienizados, além de proporcionarem benefícios ambientais, podem contribuir para aumentar a capacidade produtiva dos solos e até mesmo a cadeia produtiva de alimentos devido à possibilidade de serem usados como fertilizantes. Embora a compostagem seja um processo amplamente usado, há ainda lacunas de conhecimento na compreensão devida das variabilidades de processos, matéria prima, tecnologias de processamento, e até mesmo da química do produto final.

O lodo de fossa séptica é um tipo de lodo de esgoto obtido através de tratamento primário de esgoto doméstico bruto ainda in situ. O uso agrícola de lodo de fossa séptica pode ser uma alternativa viável para o aproveitamento desse resíduo, pois o mesmo apresenta elevadas concentrações de matéria orgânica, micro e macronutrientes, entre os quais está o nitrogênio e o fósforo, proporcionando assim benéficos para a produção vegetal. No entanto, o manejo desse resíduo na agricultura requer atenção e cuidados técnicos, pois o mesmo apresenta grande potencial de impactar o solo através de contaminantes biológicos e inorgânicos presentes em sua composição.

Para uso do lodo de fossa séptica, após processo de deságue, há necessidade de utilização de um processo de higienização para adequá-lo às normas vigentes da CONAMA e do MAPA (Decreto Federal 4.954 de 14/01/2004; Instrução Normativa 23 de 31/08/2005; Instrução Normativa 35 de 05/07/2006). Neste sentido, o processo de compostagem passa a ser indicado pela capacidade de remoção de patógenos presentes no lodo, contribuindo assim para a obtenção de um resíduo que possa ser utilizado na agricultura e esteja dentro dos padrões exigidos.

A técnica de compostagem é o processo de decomposição ou degradação de materiais orgânicos pela ação de microorganismos em um meio naturalmente aerado (Inacio e Miller, 2009). Pelegrino et al. (2008) descreve que as vantagens da compostagem de lodo de esgoto são muitas, podendo-se citar: economia de área em aterro sanitário, aumentando a sua vida útil; reaproveitamento agrícola da matéria orgânica; e reciclagem de nutrientes para o solo.

Diversos componentes ácidos presentes nos resíduos imaturos podem reduzir a germinação de sementes, e caso a compostagem for realizada de maneira adequada, esses componentes são eliminados do resíduo resultante. Sendo assim, os bioensaios é uma maneira rápida e barata para se monitorar a fitotoxicidade de resíduos sólidos e fertilizantes orgânicos, pois podem ser feitos em escala laboratorial requerendo pouco tempo.

O presente trabalho teve por objetivo estudar a fitotoxicidade do lodo séptico compostado com poda de árvores sob diferentes sistemas de aeração.

## Metodologia

O lodo de fossas sépticas desaguado utilizado neste trabalho foi coletado nos BAGS usados no desague desse tipo de residuo na Estação de Tratamento de Esgoto pertencente à CAGECE e localizada no município de Caucaia-CE. O teor de umidade do lodo séptico no momento da montagem das pilhas estava em torno de 25%, o que indica um teor de água reduzido em comparação ao valor inicial, antes do deságue, o qual é em torno de 90 - 95%. A poda de árvore utilizada foi oriunda dos processos de podas e cortes realizados no município de Fortaleza-CE. O esquema estatístico adotado foi um delineamento inteiramente casualizado e dispostos com base em um fatorial 2X3, onde se avaliou dois sistemas de aeração (aeração forçada por insuflação de ar com aerogeradores e aeração mecânica com trator) e quatro períodos de compostagem (0, 30, 60), com três repetições.

O tratamento com aeração forçada recebeu oxigenação por meio de um tubo de PVC de 100 mm de diâmetro perfurado e acoplado a um aerogerador cuja finalidade foi injetar ar no interior da pilha de compostagem. Para o tratamento com leiras de revolvimento mecânico (LRM) o oxigênio foi fornecido com auxílio de uma pá carregadeira Modelo CASE 580M disponível no local do experimento. A quantidade de ar em ambos os tratamentos foi introduzida em função da temperatura da massa de compostagem, ou seja, o fornecimento de ar foi realizado sempre que a temperatura da massa alcançava estava entre 55 - 65 °C. Inicialmente foi feito a montagem da base das leiras, em seguida realizou-se a montagem do sistema de aeração forçada, inserindo a tubulação perfurada para passagem do ar na base da leira conforme disposto na figura 1.



**Figura 1.** Montagem das leiras e sistema de aeração forçada.

As quantidades de lodo séptico e poda de árvores usadas na montagem das leiras de compostagem foram calculada visando-se obter relação carbono/nitrogênio inicial em torno de 30:1. Sendo assim foi mantido a proporção 2:1 (m:m), onde utilizou-se a medida da pá carregadeira completa, cujo volume é em torno de 1,5 m<sup>3</sup>.

Cada leira foi montada com 4 metros de comprimentos, 2 metros de largura e 2 metros de altura, com espaçamento de 3,0 metros entre as leiras conforme demonstrado na figura 35. A irrigação das pilhas foi feita manualmente com mangueira visando manter a umidade em torno de 50-60%.





**Figura 2.** Disposição das Leiras de compostagem com lodo séptico e poda de árvore no campo.

No tempo inicial e a cada 30 dias coletou-se amostras de vários pontos nas leiras para formar uma amostra composta de 250 g, totalizando assim 4 amostragens (0, 30 e 60 dias após a montagem das leiras). Essas amostras foram encaminhadas ao laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Ceará sob refrigeração. As amostras coletadas foram subdivididas em duas partes, sendo uma armazenada a 4°C e outra submetida à secagem em temperatura ambiente, sendo posteriormente passadas em peneira de 2 mm de acordo com Miao et al. (2007).

Para o teste fitotóxico inicialmente foi preparado o extrato aquoso utilizando 10 g do resíduo compostado (massa seca) com 100 mL de água destilada. Em seguida, esta suspensão foi agitada mecanicamente a 80 rpm, durante 1 h, à temperatura ambiente. Posteriormente o foi filtrado, utilizando um sistema de vácuo de modo a obter cerca de 50 mL para os ensaios de germinação. Após a obtenção dos extratos, os mesmos foram armazenados em refrigeração à 4°C até ao momento de montagem do teste.

O teste foi feito em placa de Petri com 9 cm de diâmetro onde estava duas folhas de papel filtro. O papel filtro foi umedecido com 5 mL de água destilada no tratamento controle e 5 mL do extrato aquoso para os tratamentos referente à cada amostra. Em cada placa de petri foi colocado 25 sementes de alface uniformemente distribuídas. As placas foram mantidas em câmara tipo B.O.D. a 25°C com fotoperíodo de 12 h. O percentual de germinação foi avaliado após 5 dias.

Após o tempo de incubação determinou-se o número de sementes germinadas, assim como, o comprimento das raízes. Com os dados anteriores foi determinado a percentagem de germinação de sementes relativa (PGSR), Percentual relativo ao crescimento radicular (PRCR) e índice de germinação (IG) de acordo com as seguintes equações:

$$\text{PGSR \%} = \frac{\text{Número de sementes germinadas com a amostra de composto}}{\text{Número de sementes germinadas no controle}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$\text{CR \%} = \left[ \frac{\text{Comprimento da raiz com a amostra de composto}}{\text{Comprimento da raiz na amostra controle}} \times 100 \right] \quad \text{Equação (2)}$$

$$\text{IG \%} = \left[ \frac{\text{PGSR} \times \text{CR}}{100} \right] \quad \text{Equação (3)}$$

Ressalta-se que o índice de germinação tem sido um parâmetro bastante utilizado para verificar a toxicidade de um determinado composto ou se o mesmo encontra-se maturo. Neste trabalho foi considerado a classificação utilizada Belo (2011), a qual classifica a toxicidade do composto com base no índice de germinação (I.G) conforme tabela 1.

**Tabela 1.** Classificação qualitativa da fitotoxicidade com base no índice de germinação (I.G)

| I.G % (Índice de Germinação) | <u>Classificação</u>                                                  |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| >100                         | O material potencia a germinação e o crescimento da raiz das plantas. |
| 80-100                       | Não fitotóxico; composto maturado                                     |
| 60-80                        | Moderadamente fitotóxico                                              |
| 30-60                        | Fitotóxico                                                            |
| <30                          | Muito fitotóxico                                                      |

*Fonte: Belo (2011)*

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas com auxílio do programa estatístico ASSISTAT (SILVA e AZEVEDO, 2002) utilizando regressão linear ou o teste de Tukey ao nível de 5% de significância de acordo com a significância do teste F.

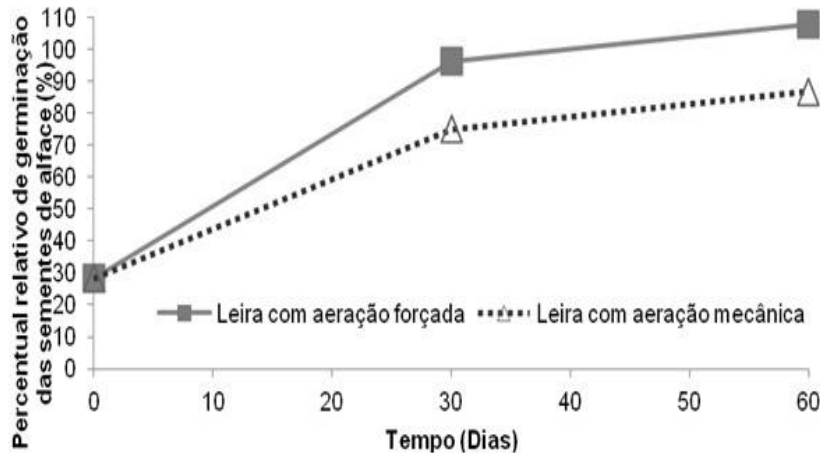
## Resultados e Discussão

Os testes fitotóxicos, embora não relatados na resolução 375 do CONAMA (2006), apresentam-se como uma ferramenta adicional para verificar a toxicidade de lodos de esgoto submetidos ao processo de compostagem. Dentre as variáveis mais importantes dos testes de fitotóxicos está o índice de germinação (I.G) que segundo Gao et al., (2010), combina a relação da medida de germinação e o crescimento radicular relativa de sementes e tem sido geralmente utilizado para avaliar a toxicidade e a maturidade dos resíduos após o processo de compostagem.

Não foi aplicado o teste de comparação de médias para o percentual relativo de germinação por que o F de interação não foi significativo quando avaliados as interações dos fatores tempo e aeração. Pode-se notar, com base na figura 3, em ambos os sistemas de aeração, que o percentual relativo de germinação das sementes de alface sofreu aumento em função do tempo indicando que houve redução da fitotoxicidade no lodo séptico em função do tempo de compostagem.

Com esse resultado afirma-se que o lodo séptico desaguado imaturo teria efeitos tóxicos à germinação de plantas, indicando que o processo de compostagem foi fundamental para reduzir a fitotoxicidade desse resíduo. Miaomiao et al., (2009) obtiveram resultado semelhante ao realizarem a compostagem de lodo de esgoto oriundo de tratamento anaeróbio. Segundo esses autores, o lodo de esgoto de forma imatura resultou em efeitos tóxicos para as plantas, porém, após 28 dias de compostagem, ocorreu redução da fitotoxicidade, pois o crescimento relativo das sementes estava próximo de 80 %.





**Figura 3.** Percentual relativo de germinação das sementes de alface em extrato aquoso de lodo séptico compostado em diferentes condições de aeração e tempo.

Os resultados dispostos na tabela 2 indicam que o crescimento das raízes de plântulas de alface foi maior quando o lodo séptico alcançou 60 dias após a montagem das leiras de compostagem com aeração mecânica. Porém na aeração forçada, o maior crescimento radicular foi observado tanto aos 30 dias quanto nos 60 dias de compostagem, pois o percentual obtido nesses tempos são estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Com esse resultado, pode-se inferir que as leiras com aeração forçada reduziram a fitotoxicidade, que dificulta o crescimento radicular das plantas, em menor tempo quando comparada às leiras de aeração mecânica.

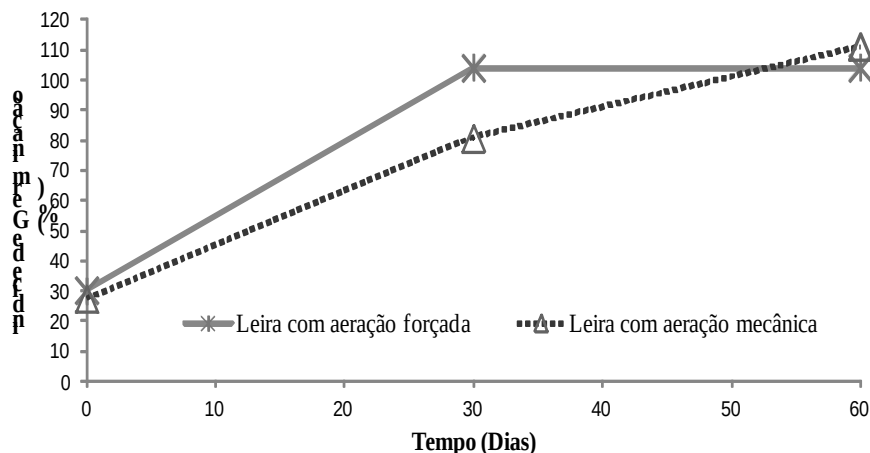
**Tabela 2.** Comparação das médias do percentual relativo de crescimento radicular (%) das sementes de alface em extrato aquoso de lodo séptico compostado em diferentes condições de aeração e tempo.

| Aeração                    | Tempo (dias) |           |           |
|----------------------------|--------------|-----------|-----------|
|                            | 0            | 30        | 60        |
| Leira com Aeração Mecânica | 46.56 aC     | 77.46 bB  | 112.00 aA |
| Leira com Aeração Forçada  | 46.56 aB     | 107.73 aA | 110.33 aA |
| CV%                        | 5.80         |           |           |

*Médias seguidas por letras distintas maiúscula na linha e minúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; C.V= Coeficiente de Variação.*

Não foi aplicado o teste de comparação de médias para o índice de germinação (I.G) porque o F de interação não foi significativo quando avaliados as interações dos fatores tempo e aeração. De acordo com a figura 4, o lodo séptico no tempo 0, ou seja, antes do processo de compostagem, apresentou índice de germinação que o caracteriza como um composto muito fitotóxico conforme classificação usada por Belo (2011). Isso comprova que o destino desse resíduo para a agricultura deve ser feito somente após o processo de higienização, visando reduzir a fitotoxicidade do mesmo.

De modo semelhante ao que ocorreu no percentual relativo de germinação e de crescimento radicular, verificou-se aumento no índice de germinação para as sementes de alface em função do tempo de compostagem do lodo séptico conforme demonstrado na figura 4, o que indica que a compostagem foi eficiente para promover higienização e consequentemente maior potencial de germinação das sementes.



**Figura 4.** Índice de Germinação das sementes de alface em extrato aquoso de lodo séptico compostado em diferentes condições de aeração e tempo.

De acordo com a classificação utilizada por Belo (2011) O lodo séptico cujo tempo de compostagem foi de 30 e 60 dias sob aeração forçada apresentou índice de germinação típico de um composto que potencia a germinação e o crescimento da raiz das plantas. Essa mesma classificação foi obtida para o lodo séptico compostado com aeração mecânica somente aos 60 dias, pois aos 30 dias o composto obtido foi classificado apenas como um composto não fitotóxico e maturo. Com esse resultado pode-se afirmar que o sistema de aeração forçada além de reduzir a fitotoxicidade do lodo séptico em menor tempo, faz com que o composto obtido potencie o crescimento das plantas e a germinação de sementes.

Resultado semelhante a esse foi obtido por Miaomiao et al., (2009) e Gao et al., (2010) ao afirmarem que a redução de fitotoxicidade em resíduos orgânicos durante o o processo de compostagem teve efeitos benéficos sobre a germinação das sementes e crescimento das raízes de *Brassica Chinensis* L.e do agrião (*Lepidium sativum* L) respectivamente.

## Conclusões

Com os dados preliminares apresentados conclui-se que a compostagem apresenta-se como uma técnica viável para reduzir a fitotoxicidade do lodo de fossa séptica e torná-lo capaz de ser utilizado na agricultura. As leiras aeradas com sistema de aeração forçada, embora tenham alcançado um menor pico de temperatura, obtiveram resposta positiva em termos de redução da fitotoxicidade e de coliformes totais do lodo séptico.

A taxa de germinação e crescimento radicular da alface aumentou com o tempo, Isso indica que o lodo séptico compostado, quando comparado ao imaturo, provavelmente tenha menor potencial para causar alterações bioquímicas e nas divisões meristemáticas que ocorrem durante a germinação e crescimento das raízes das plantas.

**Agradecimentos** – Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq, CAPES, FINEP e FUNCAP.

## Referencias Bibliográficas

- Belo, S.R.S.; Avaliação da fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem. Dissertação, Mestrado, Universidade de Coimbra, Faculdade de Ciência e Tecnologia (2011) Portugal. 68p.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. CONAMA, 2006.
- Gao, M.; Li, B.; Yu, A.; Liang, F.; Yang, L.; Sun, Y. The effect of aeration rate on forced-aeration composting of chicken manure and sawdust. *Bioresource Technology*, v.101, p. 1899–1903, 2010.
- Inácio, C. T.; Miller, P. R. M. *Compostagem: ciência e prática para a gestão de resíduos orgânicos*. Rio de Janeiro. Embrapa Solos, 2009. 156 p.
- Miao, H. M. et al. Effects of two sludge application on fractionation and phytotoxicity of zinc and copper in soil. *Journal of Environmental Science*, v. 19 p. 1482–1490, 2007.
- Miaomiao, H.; Wenhong, L.; Xinqiang, L.; Donglei, W.; Guangming, T. Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure. *Waste Management*, v.29, p.590–597, 2009.
- Pelegrine, E.C.F.; Flizikowski, L.C.; Souza, J.B. de. Compostagem de lodo de estação de tratamento de esgoto. in: VI *Semana de Estudos de Engenharia Ambiental*. Unicentro, 2008.
- Silva, F. de A. S.; Azevedo, C. A. V. de. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.4,n.1, p71-78,2002.

# ANÁLISE COMPARATIVA DA TOXICIDADE EM SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS

## COMPARATIVE ANALYSIS OF TOXICITY IN CONVENTIONAL BIOLOGICAL SEWAGE TREATMENT SYSTEMS

Déborah Neide de Magalhães <sup>1\*</sup>  
Ann Honor Mounteer <sup>1</sup>  
Rafael Stefenoni de Carvalho <sup>2</sup>

### Abstract

*This research aimed to make a comparative analysis of the performance of conventional systems treating domestic wastewater in the removal of toxicity. Samples of influent and effluent of two domestic sewage treatment plants located in the Zona da Mata of Minas Gerais State and of water upstream and downstream from their point of discharge were analyzed to evaluate treatment plant efficiency and removal of acute toxicity to *Daphnia similis* and, or chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia*. System 1 is an aerobic activated sludge plant and System 2 a combined anaerobic/aerobic UASB/trickling filter plant. Analysis of physical and chemical parameters confirmed that both systems efficiently removed organic matter and nutrients, achieving state discharge limits. System 1 removed toxicity more efficiently than System 2, although the toxicity observed in some treated sewage samples did not cause toxicity in the receiving water. TIE manipulations performed on the samples indicated contribution of nonpolar organic compounds towards observed toxicity, but the exact nature of the toxic components could not be determined.*

**Keywords:** Ecotoxicity assays, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia similis*, TIE, Toxicity Identification Evaluation.

---

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.

<sup>2</sup> Universidade Federal de São João del-Rei.

\*Autor de correspondência: Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa / Av. Peter Henry Rolfs, s/n., Campus Universitário, Viçosa, Minas Gerais. CEP: 36.570-900. Brasil. E-mail: [deborahneide@hotmail.com](mailto:deborahneide@hotmail.com).

## Resumo

Esta pesquisa objetivou fazer uma análise comparativa do desempenho de sistemas convencionais de tratamento de esgoto doméstico na remoção da toxicidade. Amostras de afluente e efluente, e da montante e jusante dos corpos receptores de duas ETEs (Sistema 1 e Sistema 2), localizadas em municípios da Região da Zona da Mata, Minas Gerais – Brasil, foram avaliadas quanto ao desempenho do tratamento e à remoção de toxicidade aguda a *Daphnia similis* e crônica a *Ceriodaphnia dubia*. O Sistema 1 emprega tratamento aeróbio por lodos ativados, e o Sistema 2 combina tratamento anaeróbio/aeróbio, por meio de reatores UASB seguidos de filtros biológicos percoladores. A análise de parâmetros físicos e químicos das amostras mostrou que ambos os sistemas apresentaram eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes satisfatórias aos limites impostos pela legislação estadual. O Sistema 1 foi mais eficiente na remoção da toxicidade que o Sistema 2 e a toxicidade observada em algumas amostras de efluente tratado não causaram toxicidade ao corpo receptor. Por meio das manipulações do protocolo AIT aplicadas, não foi possível determinar a natureza dos compostos responsáveis pela toxicidade das amostras, embora haja indícios da contribuição de compostos orgânicos apolares.

**Palavras-chave:** AIT, Avaliação e Identificação de Toxicidade, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia similis*, ensaios ecotoxicológicos.

## Introdução

Um dos grandes problemas ambientais mundiais é a poluição dos recursos hídricos, devido ao lançamento nas águas superficiais de despejos industriais e esgotos sanitários. Esses efluentes são misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos, e, mesmo após o tratamento biológico, em condições que atendem à legislação, ainda podem conter substâncias nocivas à vida aquática nos corpos receptores (WHO e UNEP, 2013). Tem-se demonstrado que esgotos sanitários, mesmo tratados, podem apresentar efeitos tóxicos nos corpos receptores, devido à presença tanto de substâncias orgânicas como inorgânicas (WHO e UNEP, 2013).

No Brasil, a escolha dos processos biológicos de novas estações de tratamento de esgotos tem sido pautada, principalmente, nos custos de instalação e operação, aliados à eficiência de remoção de matéria orgânica, nutrientes e patógenos. A decisão do processo, porém, não tem levado em consideração a capacidade de eliminar a toxicidade dos esgotos, causada, muitas vezes por substâncias de difícil degradação, presentes em reduzidas concentrações. Embora existam indícios de que esgotos sanitários tratados biologicamente podem exercer efeitos tóxicos, no Brasil ainda existem lacunas de conhecimento quanto à sua variabilidade sazonal/temporal, à eficiência de remoção da toxicidade dos esgotos por processos convencionais de tratamento e aos níveis que esta atinge nos corpos receptores.

Esta pesquisa, portanto, teve por objetivo fazer uma análise comparativa entre processos convencionais de tratamento de esgotos domésticos tratados aeróbia e anaerobiamente nas condições brasileiras, principalmente, quanto à remoção da toxicidade, bem como a identificação da natureza das substâncias que provocam o efeito tóxico por meio da aplicação de um protocolo simplificado de avaliação e identificação de toxicidade.

## Metodologia

### Sistemas monitorados

As amostragens foram realizadas em duas estações de tratamento de esgotos (ETEs) com diferentes concepções de tratamento, sendo o Sistema 1 com tratamento aeróbio por lodos ativados e o Sistema 2 com combinação de tratamento anaeróbio/aeróbio, constituído de reator UASB seguido de filtro percolador. Os sistemas são localizados em dois municípios da região da Zona da Mata, no estado de Minas Gerais, Brasil.

O Sistema 1, além das etapas de tratamento preliminar, possui um tanque de equalização, um tanque de aeração prolongada e um decantador secundário. Trata uma vazão média de 73 L/s, abrangendo 21% da população do município, com cerca de 114000 habitantes. O corpo receptor do efluente deste sistema apresenta vazão média de 179 m<sup>3</sup>/s.

O Sistema 2 é composto por tratamento preliminar, reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) seguidos de filtros percoladores, configurados em dois módulos com capacidade para tratar uma vazão média total de 70 L/s, 35 L/s cada módulo. Atualmente, este sistema abrange cerca de 50% da população do município, com mais de 99000 habitantes. O corpo receptor possui vazão de referência equivalente a 360 L/s.

#### Amostragens

As coletas no Sistema 1 foram realizadas bimestralmente entre outubro de 2013 e abril de 2014. Foram coletadas amostras de afluente (*Entrada*) e efluente (*Saída*), respeitando-se o tempo de detenção hidráulica (TDH) do sistema, e água do corpo receptor a montante (*Montante*) e a jusante (*Jusante*) do ponto de lançamento do efluente da ETE.

No Sistema 2, as coletas foram realizadas mensalmente de fevereiro a maio de 2014. Além das amostras de *Entrada*, *Saída*, *Montante* e *Jusante*, nas campanhas de março e abril também foram coletados efluentes dos dois reatores (UASB 1 e UASB 2), antes dos filtros percoladores, também se respeitando o TDH do sistema.

#### Análises físico-químicas

Para a caracterização das propriedades físicas e químicas, as amostras foram analisadas quanto a demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD), condutividade elétrica, nitrogênio total kjeldahl (NTK) e amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), pH, sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV), e sólidos suspensos totais (SST), cujos procedimentos de preservação e metodologia correram conforme APHA *et al.* (2012). As análises foram efetuadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA) da Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa (UFV). As análises de COD foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da UFV.

#### Ensaio ecotoxicológicos

Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia, subunidade do LCQA. Foram realizados ensaios qualitativos de toxicidade, em amostras sem diluição e os resultados expressos como “tóxico” ou “não tóxico” com confirmação por análise estatística, por meio do *software* Action (Estatcamp, São Carlos, 2013). A normalidade e homogeneidade de variância dos dados foram verificadas aplicando-se os testes de *Shapiro Wilk's* e teste-F; os dados com distribuição normal tiveram as médias comparadas à do controle por meio do teste “t” para amostras independentes ou teste “t” para variâncias heterogêneas. Os dados sem distribuição normal foram submetidos ao teste não-paramétrico de *Wilcoxon*.

A toxicidade aguda foi avaliada por meio do ensaio de imobilidade do microcrustáceo *Daphnia similis*, de acordo com a norma brasileira NBR 12713 (ABNT, 2009). Para cada amostra foram utilizadas quatro réplicas, contendo cinco organismos com idade entre 6 e 24 horas cada, com apenas água de cultivo no controle. Os testes foram estáticos, com duração de 48 horas a 22 ± 2°C, com fotoperíodo de 16 horas de luz e sem alimentação. Ao final do teste, o número de organismos imóveis nas amostras e no controle foi contabilizado e estatisticamente comparado.

Quando não detectada toxicidade aguda a *D. similis*, a toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia* foi avaliada de acordo com a NBR 13373 (ABNT, 2010). Cada teste continha 10 réplicas com 10 mL da amostra e um organismo de 6 a 24h de vida, mantidas por 8 dias, com troca de meio e fornecimento de alimentação a cada dois dias. Os adultos sobreviventes e os neonatos produzidos foram quantificados a cada renovação do meio, e o número acumulado de neonatos ao final do tempo de exposição, foi estatisticamente comparado com o do controle. Os resultados foram expressos como “tóxico” e “não-tóxico” quanto aos efeitos na sobrevivência ou reprodução, ou “efeito agudo”, quando observada imobilidade estatisticamente significativa dos organismos nas primeiras 48 h de exposição.

#### Avaliação e Identificação da Toxicidade – AIT

Um protocolo simplificado de Avaliação e Identificação de Toxicidade – AIT (USEPA, 1992) foi utilizado para caracterizar a natureza das substâncias responsáveis pela toxicidade das amostras. As amostras inicialmente tóxicas foram submetidas a uma série de manipulações e novamente testadas quanto à toxicidade, de forma a verificar a remoção ou diminuição do caráter tóxico. Os procedimentos adotados para cada uma das manipulações foram os seguintes:

- **Ajuste de pH** – duas alíquotas da amostra tiveram pH ajustado para 3 e 11, respectivamente. Após uma hora, parte destas alíquotas tiveram seu pH reajustado para o pH inicial da amostra (pH i).
- **Aeração** – alíquotas das amostras nas três faixas de pH (i, 3 e 11) foram moderadamente aeradas por um período de uma hora, e as amostras coletadas cuidadosamente para evitar o contato com os resíduos aderidos à parede do recipiente.
- **Filtração** – alíquotas nas três faixas de pH foram filtradas a vácuo através de membranas com 0.45 µm de porosidade (Millipore HA). Os filtrados foram coletados para análise da toxicidade.
- **Extração em fase sólida** – foram empregados cartuchos de fase-reversa C18 (500 mg x 6 mL, Agilent Technologies) adaptados em sistema de *manifold* conectado à bomba de vácuo. Os cartuchos foram ativados passando-se 15 mL de metanol 100%, seguidos de 15 mL de água desmineralizada. Um volume de 60 mL das amostras previamente filtradas foi extraído pela sua passagem através dos cartuchos por gotejamento contínuo e lento, descartando-se cerca de 15 mL iniciais para eliminar interferência da água presente no sistema. As alíquotas com pH 11 foram reajustadas para pH 9 para evitar a degradação do cartucho.
- **Redução** – volumes da solução estoque de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) a 10 g/L foram adicionados a alíquotas da amostra, de modo que a concentração final na solução-teste fosse menor que a CENO (concentração de efeito não observado), previamente determinada, e deixadas por uma hora em agitação.
- **Quelação** – volumes da solução estoque de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) a 0.01 M foram adicionadas a alíquotas da amostra e mantidas em agitação por uma hora. Também neste caso, a solução de EDTA teve sua toxicidade previamente obtida, além do volume consumido pela dureza da amostra, de modo que a concentração na solução-teste ficasse entre o volume consumido na análise de dureza e a CENO.

Após a aeração, filtração e extração, as alíquotas com pH 3 e 11, ou 9, foram reajustadas para o pH inicial da amostra, considerando-se que este se encontrava na faixa fisiologicamente tolerável pelos organismos-teste.

## Resultados e discussão

### Análises físico-químicas

Os resultados das análises físico-química das amostras do Sistema 1 (Tabela 1) mostraram que a ETE apresentou uma variação de desempenho significativa quanto à remoção de matéria orgânica, com coeficiente de variação (CV) na ordem de 95% para DQO. Porém, a eficiência de remoção deste parâmetro foi, em média, 86%, atendendo à legislação estadual (DN COPAM/CERH 01/2008), tanto na porcentagem de remoção como em valores absolutos, com DQO inferior a 180 mg/L nas quatro campanhas. Somente na campanha de dezembro a DQO da *Saída* (170 mg/L) se aproximou do limite legal. Nesta campanha foi observado arraste de sólidos no decantador secundário, com teor de SV na *Saída* (374 mg SV/L) significativamente mais elevado que na *Entrada* (178 mg SV/L), o que pode ter influenciado a baixa eficiência de remoção de DQO (42%). Porém, com relação aos valores de COD da *Entrada* (57 mg/L) e da *Saída* (19 mg/L), mesmo nesta campanha o sistema apresentou boa eficiência (78%).

Os nutrientes avaliados também tiveram expressivas eficiências de remoção, com 78% e 84% para NTK e  $\text{N-NH}_3$ , respectivamente. Vale ressaltar que não há limite de  $\text{N-NH}_3$  para lançamento de efluentes de ETEs que tratam esgotos sanitários (COPAM, 2008; CONAMA, 2011). Com base nos parâmetros avaliados, o lançamento do efluente não traz impactos ao corpo receptor, uma vez que não houve diferenças significativas entre estes parâmetros nas amostras coletadas a montante e a jusante do ponto de lançamento.

As médias e coeficientes de variação das amostras do Sistema 2 são apresentados na Tabela 2. A variação do desempenho da ETE foi muito menor do que aquela observada no Sistema 1, com CV na ordem de 17% na *Saída*. A eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, ficou na faixa de 76%, também em consonância com a legislação vigente (COPAM, 2008). Esta considerável eficiência pode ser atribuída ao desempenho dos filtros percoladores e decantadores secundários, uma vez que os reatores *UASB 1* e *2* apresentaram eficiências médias de 12% e -42%, respectivamente, com elevados valores de DQO na segunda campanha (2586 e 2286 mg DQO/L, respectivamente) relacionados ao acentuado arraste de sólidos (4608 e 2928 mg ST/L) observado. Na ocasião, segundo relatos dos operadores da ETE, estes reatores estavam passando por um longo período de recirculação de

lodo, sem o descarte adequado. Na quarta campanha, em maio de 2014, o reator UASB 2 e ambos os filtros percoladores estavam em manutenção, sendo que os valores observados para *Saída* são equivalentes ao do UASB 1.

**Tabela 1.** Médias e CV dos parâmetros analisados nas campanhas amostrais do Sistema 1

| Parâmetro              | Amostras – Sistema 1 (n = 4) |      |       |      |          |      |         |      |
|------------------------|------------------------------|------|-------|------|----------|------|---------|------|
|                        | Entrada                      |      | Saída |      | Montante |      | Jusante |      |
|                        | média                        | CV % | média | CV % | média    | CV % | média   | CV % |
| pH                     | 7.1                          | 5.0  | 7.3   | 3.6  | 7.2      | 2.9  | 7.1     | 3.4  |
| Cond. µS/cm            | 732                          | 10   | 466   | 25   | 142      | 65   | 118     | 27   |
| DQO mg/L               | 503                          | 29   | 70    | 95   | 15       | 65   | 16      | 44   |
| COD mg/L               | 82                           | 23   | 18    | 46   | 9        | 75   | 8       | 66   |
| NTK mg/L               | 52                           | 30   | 12    | 49   | < 5.0    | 42   | < 5.0   | 41   |
| N-NH <sub>3</sub> mg/L | 37                           | 28   | 6.0   | 68   | < 5.0    | 57   | < 5.0   | 115  |
| N org. mg/L            | 15                           | 57   | 5.8   | 125  | < 5.0    | 50   | < 5.0   | 5.0  |
| SST mg/L               | 275                          | 50   | 135   | 87   | 72       | 68   | 57      | 46   |
| ST mg/L                | 628                          | 6    | 482   | 56   | 211      | 101  | 210     | 89   |
| STF mg/L               | 299                          | 31   | 316   | 42   | 155      | 113  | 150     | 101  |
| STV mg/L               | 330                          | 32   | 167   | 84   | 56       | 74   | 60      | 70   |

**Tabela 2.** Médias e CV dos parâmetros analisados nas campanhas amostrais do Sistema 2

| Parâmetro              | Amostras – Sistema 2 (n = 4) |      |         |      |         |      |       |      |          |      |         |      |
|------------------------|------------------------------|------|---------|------|---------|------|-------|------|----------|------|---------|------|
|                        | Entrada                      |      | UASB 1* |      | UASB 2* |      | Saída |      | Montante |      | Jusante |      |
|                        | média                        | CV % | média   | CV % | média   | CV % | média | CV % | média    | CV % | média   | CV % |
| pH                     | 7.2                          | 3.5  | 5.4     | 6.7  | 7.0     | 2.0  | 7.7   | 2.4  | 7.5      | 2.0  | 7.5     | 2.5  |
| Cond. µS/cm            | 727                          | 6    | 589     | 2    | 830     | 3    | 778   | 6    | 241      | 28   | 215     | 7    |
| DQO mg/L               | 851                          | 40   | 746     | 185  | 1210    | 126  | 205   | 17   | 19       | 53   | 38      | 50   |
| COD mg/L               | 90                           | 20   | 30      | 53   | 43      | 29   | 28    | 30   | 7.2      | 18   | 10      | 29   |
| NTK mg/L               | 57                           | 23   | 86      | 134  | 107     | 78   | 49    | 7    | < 5.0    | 20   | 10      | 25   |
| N-NH <sub>3</sub> mg/L | 33                           | 17   | 30      | 9    | 44      | 4    | 43    | 9    | < 5.0    | 21   | 8.0     | 27   |
| N org. mg/L            | 24                           | 41   | 56      | 208  | 63      | 135  | 6.0   | 30   | 1.5      | 31   | 1.6     | 35   |
| SST mg/L               | 339                          | 89   | 218     | 162  | 311     | 121  | 72    | 15   | 11       | 60   | 25      | 28   |
| ST mg/L                | 898                          | 36   | 1377    | 174  | 1671    | 106  | 435   | 5    | 132      | 37   | 187     | 53   |
| SF mg/L                | 418                          | 49   | 588     | 153  | 737     | 91   | 279   | 15   | 105      | 58   | 147     | 75   |
| SV mg/L                | 480                          | 27   | 789     | 190  | 934     | 118  | 157   | 23   | 27       | 47   | 40      | 30   |

\* n = 2

Os filtros percoladores não apresentaram bom desempenho com relação à remoção de nutrientes. As eficiências de remoção de NTK e N-NH<sub>3</sub>, 15% e -30% respectivamente, continuaram baixas mesmo após o pós-tratamento. Os valores observados para o nitrogênio orgânico (N org.), em média 6.0 mg/L na *Saída*, indicam que a forma predominante de nitrogênio no efluente foi a amoniacal. As médias de NTK e N-NH<sub>3</sub> da *Jusante* foram



estatisticamente maiores ( $p < 0.05$ , teste de Tukey) que as da *Montante*, sugerindo que o efluente da ETE pode estar contribuindo para o aumento da concentração das formas de nitrogênio no corpo receptor.

#### Ensaio ecotoxicológicos e AIT

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos dos Sistemas 1 e 2 são apresentados nas Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente. No Sistema 1, com exceção da segunda campanha, todas as amostras de *Entrada* apresentaram toxicidade aguda, porém esta foi eficientemente removida pelo tratamento em quase todas as campanhas, uma vez que nenhuma das amostras de *Saída* foi tóxica a *D. similis*, e apenas uma apresentou efeito tóxico à sobrevivência de *C. dubia* no teste crônico. A *Entrada* da segunda campanha, embora não tenha sido tóxica a *D. similis*, apresentou efeito agudo a *C. dubia*, que também foi removida pelo tratamento.

**Tabela 3.** Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 1

| <b>Campanha</b> | <b>Amostra</b>  | <b>Tox. Aguda (<i>D. similis</i>)</b> | <b>Tox. Crônica (<i>C. dubia</i>)</b> |
|-----------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 10/2013         | <i>Entrada</i>  | Tóxico                                | -----                                 |
|                 | <i>Saída</i>    | Não tóxico                            | Não tóxico                            |
|                 | <i>Montante</i> | Não tóxico                            | Não tóxico                            |
|                 | <i>Jusante</i>  | Não tóxico                            | Não tóxico                            |
| 12/2013         | <i>Entrada</i>  | Não tóxico                            | Efeito agudo (48h)                    |
|                 | <i>Saída</i>    | Não tóxico                            | Não tóxico                            |
|                 | <i>Montante</i> | Tóxico                                | -----                                 |
|                 | <i>Jusante</i>  | Tóxico                                | -----                                 |
| 02/2014         | <i>Entrada</i>  | Tóxico                                | -----                                 |
|                 | <i>Saída</i>    | Não tóxico                            | Tóxico                                |
|                 | <i>Montante</i> | Não tóxico                            | Não tóxico                            |
|                 | <i>Jusante</i>  | Não tóxico                            | Tóxico                                |
| 04/2014         | <i>Entrada</i>  | Tóxico                                | -----                                 |
|                 | <i>Saída</i>    | Não tóxico                            | Tóxico (sobrevivência)                |
|                 | <i>Montante</i> | Tóxico                                | -----                                 |
|                 | <i>Jusante</i>  | Tóxico                                | -----                                 |

----- Teste não realizado

Pode-se observar também que a água do corpo receptor por duas vezes apresentou toxicidade aguda, não relacionada, no entanto, ao efluente da ETE, uma vez que o efeito foi observado a montante do ponto de lançamento em ambos os eventos. No entanto, as amostras de *Saída* e *Jusante* da terceira campanha apresentaram toxicidade crônica.

No Sistema 2, nas quatro campanhas a toxicidade aguda não foi completamente removida pelo tratamento, em cujas amostras dos efluentes apresentaram efeito sobre a sobrevivência após 48h nos testes com *C. dubia*. Também neste sistema, as amostras de *Entrada* e *UASB 2* que não foram agudamente tóxicas a *D. similis*, o foram a *C. dubia*. O corpo receptor foi agudamente tóxico apenas a *Montante* da quarta campanha, provavelmente originada de alguma fonte poluidora pontual, não investigada neste estudo. A única amostra em que foi observado efeito crônico foi a *Montante* da terceira campanha, não relacionado, portanto, ao lançamento do efluente da ETE.

A porcentagem de mortalidade observada nos ensaios ecotoxicológicos após as manipulações são apresentadas na

**Tabela 5.** A aplicação do protocolo AIT nas amostras tóxicas não apresentou um padrão predominante entre amostras de mesma origem, indicando que a natureza das substâncias causadoras dos efeitos tóxicos foi variável, ou possivelmente, combinação de diversos grupos de substâncias. A manipulação que mais removeu toxicidade foi a

extração em fase sólida/pH 9, ocorrendo em 8 de 9 amostras avaliadas, o que sugere uma toxicidade relacionada a compostos orgânicos apolares ou moderadamente polares.

**Tabela 4.** Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 2

| Campanha | Amostras        | Tox. Aguda ( <i>D. similis</i> ) | Tox. Crônica ( <i>C. dubia</i> ) |
|----------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 02/2014  | <i>Entrada</i>  | Não tóxico                       | Efeito agudo (48h)               |
|          | <i>Saída</i>    | Não tóxico                       | Efeito agudo (48h)               |
|          | <i>Montante</i> | Não tóxico                       | Não tóxico                       |
|          | <i>Jusante</i>  | Não tóxico                       | Não tóxico                       |
| 03/2014  | <i>Entrada</i>  | Tóxico                           | -----                            |
|          | <i>UASB 1</i>   | Tóxico                           | -----                            |
|          | <i>UASB 2</i>   | Tóxico                           | -----                            |
|          | <i>Saída</i>    | Não tóxico                       | Efeito agudo (48h)               |
|          | <i>Montante</i> | Não tóxico                       | Tóxico                           |
|          | <i>Jusante</i>  | Não tóxico                       | Não tóxico                       |
| 04/2014  | <i>Entrada</i>  | Tóxico                           | -----                            |
|          | <i>UASB 1</i>   | Tóxico                           | -----                            |
|          | <i>UASB 2</i>   | Não tóxico                       | Efeito agudo (48h)               |
|          | <i>Saída</i>    | Não tóxico                       | Efeito agudo (48h)               |
|          | <i>Montante</i> | Não tóxico                       | Tóxico (sobrevivência)           |
|          | <i>Jusante</i>  | Não tóxico                       | Não tóxico                       |
| 05/2014  | <i>Entrada</i>  | Não tóxico                       | Efeito agudo (48h)               |
|          | <i>Saída</i>    | Não tóxico                       | Efeito agudo (48h)               |
|          | <i>Montante</i> | Tóxico                           | -----                            |
|          | <i>Jusante</i>  | Não tóxico                       | -----                            |

----- *Teste não realizado.*

**Tabela 5.** Porcentagem de mortalidade nos ensaios de toxicidade inicial e após as manipulações do protocolo AIT por amostra nos Sistemas 1 e 2

| Manipulação                                   |             | Mortalidade % |         |         |         |           |        |         |        |     |
|-----------------------------------------------|-------------|---------------|---------|---------|---------|-----------|--------|---------|--------|-----|
|                                               |             | Sistema 1     |         |         |         | Sistema 2 |        |         |        |     |
|                                               |             | Out/13        | Dez/13  |         | Fev/14  | Abr/14    | Mar/14 |         | Abr/14 |     |
|                                               | Entrada     | Montante      | Jusante | Entrada | Entrada | Entrada   | UASB 2 | Entrada | UASB 1 |     |
| Teste base                                    |             | 20            | 100     | 95      | 100     | 100       | 100    | 55      | 95     | 100 |
| pH 3 → pH <i>i</i>                            |             | 100           | 100     | 70      | 100     | 100       | 10*    | 0*      | 100    | 0*  |
| pH11 → pH <i>i</i>                            |             | 100           | 80      | 90      | 100     | 100       | 0*     | 10*     | 100    | 0*  |
| Aeração                                       | pH <i>i</i> | 80            | 95      | 40*     | 10*     | 100       | 0*     | 5*      | 0*     | 0*  |
|                                               | pH 3        | 100           | 0*      | 0*      | 100     | 100       | 10*    | 0*      | 80     | 0*  |
|                                               | pH 11       | 100           | 0*      | 50      | 15*     | 100       | 0*     | 0*      | 0*     | 5*  |
| Filtração                                     | pH <i>i</i> | 65            | 100     | 85      | 10*     | 100       | 100    | 40      | 10*    | 35  |
|                                               | pH 3        | 95            | 100     | 100     | 25*     | 100       | 40     | 5*      | 5*     | 20* |
|                                               | pH 11       | 100           | 0*      | 0*      | 65      | 100       | 80     | 15*     | 85     | 20* |
| Extração                                      | pH <i>i</i> | 70            | 35      | 100     | 40      | 80        | 10*    | 5*      | 0*     | 45  |
|                                               | pH 3        | 80            | 100     | 100     | 40      | 100       | 55     | 5*      | 10*    | 10* |
|                                               | pH 9        | 70            | 10*     | 15*     | 15*     | 20*       | 25*    | 10*     | 20*    | 30* |
| EDTA                                          |             | 10*           | 95      | 85      | 100     | 100       | 5*     | 45      | 35     | 10* |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |             | 5*            | 100     | 75      | 100     | 100       | 15*    | 85      | 5*     | 5*  |

---

\* Mortalidade significativamente menor do que no teste base, ao nível de 5%.

Comparando-se os dois sistemas, percebe-se que as manipulações foram mais efetivas na remoção da toxicidade do Sistema 2, no qual a maioria dos tratamentos surtiram efeito em todas as amostras avaliadas, ao passo que no Sistema 1 poucas manipulações foram efetivas. A extração em fase sólida foi a manipulação mais efetiva sobre as amostras do Sistema 2, removendo ou diminuindo a toxicidade nas três faixas de pH testadas, reforçando o indício da contribuição de compostos apolares na toxicidade dessas amostras.

Os ajustes de pH, quelação e redução foram as que menos surtiram efeito nas amostras do Sistema 1, revelando a não importância de substâncias resultantes de reações não reversíveis, como degradação ou volatilização, da presença de metais catiônicos ou compostos oxidantes.

## Conclusão

Com base nos resultados é possível concluir que as ETEs apresentaram desempenho satisfatório na remoção de matéria orgânica e nutrientes, uma vez que os limites exigidos para lançamento de efluentes no Estado de Minas Gerais foram cumpridos, embora o efluente do Sistema 2, anaeróbio, tenha contribuído para o aporte de N-NH<sub>3</sub> ao corpo receptor.

O processo aeróbio mostrou-se mais eficiente na remoção da toxicidade do esgoto doméstico do que o sistema anaeróbio, ainda que seguido de pós-tratamento aeróbio. Nenhum dos dois sistemas contribuiu para a elevação da toxicidade nos corpos receptores. Embora haja indícios da contribuição de compostos orgânicos apolares, não foi possível determinar a natureza dos compostos responsáveis pela toxicidade com base nas manipulações aplicadas, supondo-se a contribuição de diferentes grupos de substâncias para a toxicidade das amostras. Neste caso, a aplicação das fases II e III do protocolo AIT poderia dar melhor suporte na tentativa de identificação das substâncias responsáveis pela toxicidade das amostras.

**Agradecimentos.** – CNPq, CAPES.

## Referências Bibliográficas

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT. (2009) *NBR 12713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda. Método de ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera)*. ABNT: Rio de Janeiro. 23 pp.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT. (2010) *NBR 13373: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica. Método de ensaio com Ceriodaphnia spp (Crustacea, Cladocera)*. ABNT: Rio de Janeiro. 18 pp.
- APHA, AWWA, WEF. (2012) *Standard Methods for the Examination of Water Wastewater*, 21 ed. Washington: APHA, AWWA, WEF.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. (2011) Resolução nº. 430, de 13 de maio de 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 Ambiente – CONAMA*. Brasil.
- Conselho Estadual de Política Ambiental. COPAM; Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais. CERH. (2008) *Deliberação Normativa conjunta COPAM / CERH nº 1 de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes*. Belo Horizonte: COPAM.
- United States Environmental Protection Agency. USEPA. (1991). *EPA/600/6-91/003: Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations. Phase I toxicity Characterization Procedures*. 4 th ed. Washington – 100pp.
- World Health Organization. WHO; United Nations Environment Programme. UNEP (2013). *State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012*. WHO Library: Geneva – Suíça, 289 pp.

# ANÁLISE DA REMOÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE UMA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS DE PEQUENO PORTE POR SISTEMAS FÍSICO-QUÍMICO E BIOLÓGICO DE TRATAMENTO

## ANALYSIS OF TOXICITY REMOVAL FROM A SMALL COSMETICS INDUSTRY WASTEWATER BY PHYSICAL-CHEMICAL AND BIOLOGICAL TREATMENT SYSTEMS

Elisa Dias de Melo<sup>1\*</sup>

Ann Honor Mounteer<sup>1</sup>

Vinícius Guedes<sup>2</sup>

Wallace Sebastião Costa Gomes<sup>2</sup>

### Abstract

*The cosmetic industry has shown an expressive economic growth in Brazil, but is responsible for the generation of wastewaters with high pollution potential. This work evaluated the treatability of the wastewater generated by a small cosmetic industry located in Minas Gerais by physical chemical and biological treatment systems, being evaluated the removal of acute toxicity to the microcrustacean *Daphnia similis*. The raw wastewater collected in three collection campaigns were highly toxic, with EC(I)50 of 0.2; <0.02 and 0.8% and concentrations of organic matter, quantified as chemical oxygen demand (COD), oil and grease and surfactants up to 13308 mg/L, 4518 mg/L and 63.9 mg/L, respectively. The physical and chemical treatment installed in the industry was effective in removing oils and greases and reduced the concentration of surfactants by 91.5% and organic matter up to 73.5%. Acute toxicity of treated effluents was reduced, but was still moderately toxic. Jar tests performed with coagulants in concentrations ranges adopted by the industry indicated a possible excess dose. Anaerobic bench scale treatment indicated a more significant reduction in soluble COD in the second campaign, with similar reduction in toxicity compared to the physical and chemical treatment. However, for the third campaign neither soluble COD nor toxicity reduction showed promising results.*

**Key-words:** Cosmetics, *Daphnia similis*, Industrial Wastewater, Toxicity, Treatability.

---

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa

<sup>2</sup> Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Viçosa

\*Autor para correspondência: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa. Av. PH Rolfs, s/n - Centro, Viçosa, Minas Gerais. 36570-000. Brasil. +55(31)9212-3562. Email: elisa.d.melo@ufv.br.

## Resumo

A indústria de cosméticos vem apresentando um crescimento econômico expressivo no Brasil, porém é responsável pela geração de efluentes líquidos de grande potencial poluidor. Neste trabalho foi avaliada a tratabilidade dos efluentes líquidos gerados por uma indústria de cosméticos de pequeno porte localizada em Minas Gerais por sistemas físico-químico e biológico de tratamento, sendo avaliada a remoção da toxicidade aguda por meio de testes com o microcrustáceo *Daphnia similis*. Os efluentes brutos coletados em três campanhas distintas apresentaram-se muito tóxicos, com CE(1)50 de 0.2; <0.02 e 0.8% e com concentrações de matéria orgânica, representada pelo parâmetro demanda química de oxigênio (DQO), de óleos e graxas e de surfactantes de até 13308 mg/L, 4518 mg/L e 63.9 mg/L, respectivamente. O tratamento físico-químico adotado na indústria foi eficiente na remoção de óleos e graxas e reduziu a concentração de surfactantes em até 91.5% e de matéria orgânica em até 73.5%, apesar de ainda serem constatadas não conformidades para o lançamento de efluentes. A toxicidade aguda dos efluentes tratados foi reduzida, mas ainda apresentaram-se moderadamente tóxicos. O teste de jarros realizado com variações de produtos e concentrações em relação ao procedimento adotado pela indústria indicou que pode estar ocorrendo uma superdosagem dos mesmos. Os testes anaeróbios em escala de bancada indicaram uma redução da DQO solúvel mais expressiva na segunda campanha, e com reduções de toxicidade similares às do tratamento físico-químico. Porém, para a última campanha as análises tanto de DQO solúvel quanto de toxicidade não apresentaram resultados promissores.

**Palavras-chave:** Cosméticos, *Daphnia similis*, Efluente Industrial, Toxicidade, Tratabilidade.

## Introdução

As atividades industriais são responsáveis por diversos impactos ambientais, sendo destacada a contribuição dos efluentes líquidos gerados. Esses efluentes podem ser formados por misturas complexas de substâncias químicas, muitas delas tóxicas aos organismos aquáticos e também ao homem. Dentre o diversificado parque industrial brasileiro, destaca-se a indústria de cosméticos, que tem apresentado um crescimento econômico expressivo, representado principalmente por indústrias de pequeno e médio porte localizadas nas regiões sul e sudeste do país (ABIHPEC, 2012). O desenvolvimento de um número elevado de indústrias de pequeno porte neste setor deve-se à simplicidade da base técnica de alguns processos produtivos, que se caracterizam pela manipulação de fórmulas relativamente simples (CETESB, 2005). Porém, esta simplicidade na produção não evita a problemática dos resíduos gerados. De acordo com a Deliberação Normativa do Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais (COPAM) Nº 74 (2004), os efluentes líquidos gerados por esta tipologia industrial são considerados de grande potencial poluidor/degradador.

Efluentes com toxicidade remanescente podem ser incompatíveis com a qualidade do corpo receptor e ameaçar a preservação da vida aquática. Para que isso seja evitado é imprescindível o estudo e aperfeiçoamento de sistemas voltados para remoção ou redução da toxicidade a níveis aceitáveis. Esta necessidade justifica o objetivo deste trabalho, de analisar a tratabilidade de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos de pequeno porte por meio de sistemas físico-químico e biológico, verificando a remoção da toxicidade.

## Metodologia

### Caracterização da indústria e campanhas de amostragem

Foi realizada parceria com uma indústria de cosméticos de pequeno porte localizada na região da Zona da Mata/MG, que tem a produção focada em produtos capilares, como shampoos, condicionadores e máscaras. Ela conta com um sistema de tratamento físico-químico de efluentes que opera em batelada, composto de um tanque para as etapas de coagulação/floculação/sedimentação, seguido por um filtro de carvão ativado. Para a realização do tratamento são adicionados 0.6 mL/L do produto comercial Aquapolitec, composto por uma mistura de sulfato de alumínio, polímero catiônico, estabilizante e veículo, seguido pela adição de 0.4 g/L de cal (CaO) e 0.4 g/L de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) e, finalmente, 0.6 mL/L do produto comercial Aquapoll, constituído por poliacrilamidas

condensadas de característica aniônica de alto peso molecular e alta carga iônica. Ambos os produtos comerciais são fabricados pela indústria Inovatec e comercializados pela Aquatec (Contagem, MG).

Três campanhas de coleta foram realizadas, em setembro e novembro de 2013 e em abril de 2014, sendo realizadas coletas de amostras simples do efluente bruto e do efluente tratado (a exceção da primeira coleta, quando foi coletada somente amostra de efluente bruto). Os efluentes brutos e tratados foram coletados em uma mesma batelada.

#### Caracterização dos efluentes

As amostras foram caracterizadas pela análise dos seguintes parâmetros físicos e químicos: pH, condutividade elétrica, turbidez, DQO, óleos e graxas e surfactantes. Foram ainda caracterizadas quanto à toxicidade aguda por meio de ensaios de imobilidade com o microcrustáceo *D. similis*.

Todas as análises de parâmetros físicos e químicos foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Viçosa (LESA/UFV), de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* - SMEWW (APHA, 2012), com exceção das análises de surfactantes e óleos e graxas, que foram realizadas pelo Laboratório Analag, localizado no município de Viçosa/MG, de acordo com o procedimento WAH 8028 - Cristal Violeta (Hach, 2011) e método SMEWW 5520B, respectivamente. Os testes de toxicidade foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia, localizado no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA/UFV), de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2009). Quando necessário, os valores de pH das amostras foram ajustados para faixa entre 6.0 e 8.0 imediatamente antes do início dos testes de toxicidade.

#### Testes de tratabilidade: físico-químico e biológico

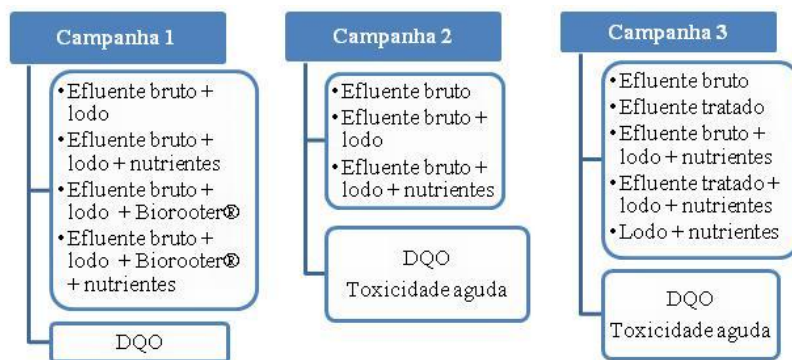
O tratamento físico-químico adotado pela indústria foi simulado por meio de teste de jarros com o efluente bruto coletado nas duas primeiras campanhas. Foi ainda realizado teste de jarros na amostra de efluente bruto coletada em novembro de 2013 para avaliar variações dos produtos e concentrações empregadas na indústria, como resumido na Figura 1. Os testes de jarros foram realizados em equipamento da marca Milan, modelo JT-203, sendo adotado tempo de mistura rápida de 10 segundos a 120 rpm, seguida de tempo de floculação de 10 minutos a 50 rpm e 40 minutos para decantação dos flocos, sem agitação. Análises de pH, condutividade elétrica, turbidez, DQO e toxicidade aguda foram realizadas nas amostras de efluente bruto e nas amostras provenientes dos distintos jarros.

| Jarro 1                                                                                                                                           | Jarro 2                                                                                                                                           | Jarro 3                                                                                                                                           | Jarro 4                                                                              | Jarro 5                                                                 | Jarro 6                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Aquapolitec: 0.6 mL/L</li><li>• Cal e sulfato de alumínio: 0.4 g/L</li><li>• Aquapoll: 0.6 mL/L</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Aquapolitec: 0.3 mL/L</li><li>• Cal e sulfato de alumínio: 0.2 g/L</li><li>• Aquapoll: 0.3 mL/L</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Aquapolitec: 0.3 mL/L</li><li>• Cal e sulfato de alumínio: 0.4 g/L</li><li>• Aquapoll: 0.3 mL/L</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Cal e sulfato de alumínio: 0.4 g/L</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Aquapolitec: 0.6 mL/L</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Aquapoll: 0.6 mL/L</li></ul> |

**Figura 1.** Produtos e concentrações empregadas no teste de jarros realizado para o efluente bruto coletado na segunda campanha, em novembro de 2013

Para avaliação da tratabilidade dos efluentes por processo biológico anaeróbio, testes em escala de bancada foram realizados. Na Figura 2 estão apresentadas as distintas configurações dos tratamentos anaeróbios adotadas para as diferentes campanhas, assim como as análises realizadas para cada uma delas. Os tratamentos foram realizados em erlenmeyers de 250 mL, nos quais foi borbulhado gás nitrogênio imediatamente antes do início do teste. Os erlenmeyers foram vedados e dispostos em mesa agitadora (marca Tecnal, modelo TE-420), com controle de temperatura a 30°C e agitação de aproximadamente 70 rpm. Os testes tiveram duração total de 72 horas, sendo retirados erlenmeyers a cada 24 horas para realização de análises. Após os períodos de incubação, as amostras foram

filtradas em filtro analítico AP40 em microfibras de vidro (Merck Millipore). O enriquecimento dos efluentes com nutrientes foi realizado na proporção de DQO:N:P para 350:5:1, empregando soluções de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Foi utilizado como inóculo lodo de esgoto doméstico coletado em reator UASB da estação de tratamento da Violeira, localizada em Viçosa/MG. O Biorooter®, de acordo com o seu fabricante, é um produto composto por microorganismos que aceleram o processo de degradação da matéria orgânica.



**Figura 2.** Tratamentos anaeróbios de bancada para as diferentes campanhas e análises realizadas para cada uma delas

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos efluentes

A caracterização dos efluentes das três campanhas é apresentada na Tabela 1. Os valores de pH dos efluentes brutos se mostraram próximos da neutralidade ou levemente ácidos. Após o tratamento, devido à adição de alcalinizante, observaram-se valores de pH superiores ao limite legal para lançamento de efluentes em Minas Gerais (DN COPAM/CERH-MG N.º 1/2008). Devido aos insumos utilizados no tratamento, também houve um incremento da condutividade elétrica.

**Tabela 1.** Caracterização físico-química e ecotoxicológica de amostras de efluentes bruto e tratado de uma indústria de cosméticos de pequeno porte

|                                         | Campanha 1 |  | Campanha 2 |         | Campanha 3 |         |
|-----------------------------------------|------------|--|------------|---------|------------|---------|
|                                         | Bruto      |  | Bruto      | Tratado | Bruto      | Tratado |
| pH                                      | 7.3        |  | 7.1        | 9.4     | 6.1        | 9.5     |
| C. elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 400        |  | 255        | 790     | 334        | 712     |
| Turbidez (UNT)                          | >800       |  | >800       | 117     | -          | -       |
| DQO ( $\text{mg}/\text{L}$ )            | 13308      |  | 7268       | 2002    | 11132      | 2950    |
| Óleos e graxas ( $\text{mg}/\text{L}$ ) | 4480       |  | 3279       | <10     | 4518       | <10     |
| Surfactantes ( $\text{mg}/\text{L}$ )   | 37.2       |  | 63.9       | 5.4     | 7.3        | 0.96    |
| Tox. aguda (CE(I)50,%)                  | 0.2        |  | <0.02      | 57.9    | 0.8        | 64.9    |

(-) Não analisados

Os efluentes brutos apresentaram elevada carga orgânica, apresentando valores de DQO de até 13308  $\text{mg}/\text{L}$ . Apesar dos efluentes tratados apresentarem valores de DQO muito superiores ao valor estipulado na legislação estadual (180  $\text{mg}/\text{L}$ ), o tratamento apresentou eficiência de remoção de 72.4% e de 73.5% nas campanhas de novembro de 2013 e abril de 2014, respectivamente. As concentrações de óleos e graxas dos efluentes tratados apresentaram-se em conformidade com o limite legal para lançamento de efluentes (20  $\text{mg}/\text{L}$ ). Para o parâmetro surfactantes, observou-se

não conformidade na segunda campanha, excedendo o limite legal, de 2 mg/L LAS, embora nessa campanha, o tratamento reduziu a turbidez em mais de 85%. Os resultados da caracterização ecotoxicológica indicaram amostras de efluente bruto muito tóxicas e do efluente tratado moderadamente tóxicas, de acordo com a classificação de Bulich (1982). Tais resultados corroboram aqueles obtidos por Melo *et al.* (2013), que relacionaram a toxicidade, após aplicação da metodologia de avaliação e identificação da toxicidade (AIT), aos altos teores de surfactantes.

#### Testes de tratabilidade: físico-químico e biológico

Os resultados da simulação do tratamento adotado pela indústria com a amostra coletada na primeira campanha foram semelhantes aos obtidos na indústria, com aumento dos valores de pH (9.3) e condutividade elétrica (802  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e redução da DQO (1387 mg/L), óleos e graxas (<10 mg/L) e surfactantes (6.1 mg/L). Obteve-se no laboratório, porém, uma redução menos efetiva da toxicidade aguda, que apresentou  $\text{CE(I)50} = 27.7\%$ .

O teste de jarros realizado com a amostra da segunda campanha de coleta, além de simular o tratamento da indústria (Jarro 1) também avaliou variações dos produtos e suas concentrações empregadas na indústria (ver Figura 1). Os resultados para os parâmetros físicos e químicos e de toxicidade aguda deste ensaio estão apresentados na Tabela 2. Mais uma vez, a simulação do tratamento da indústria (Jarro 1) resultou em valores muito semelhantes aos obtidos na indústria (Tabela 1), a exceção da toxicidade, que apresentou menor eficiência de remoção. Tal fato indica que a redução da toxicidade não necessariamente é proporcional à redução da DQO. O tratamento empregado no segundo jarro, onde foram aplicados os mesmos produtos com as concentrações reduzidas à metade, apresentou melhores resultados que o do primeiro jarro, inclusive para remoção da toxicidade, revelando que pode haver uma dosagem de produtos na indústria superior à necessária. A exceção da DQO, os tratamentos aplicados no terceiro, quarto e sexto jarros apresentaram resultados inferiores em relação ao segundo jarro. Já a dosagem somente do produto Aquapolitec, no jarro 5, revelou resultados promissores, devendo ser reavaliada a necessidade da aplicação dos demais produtos.

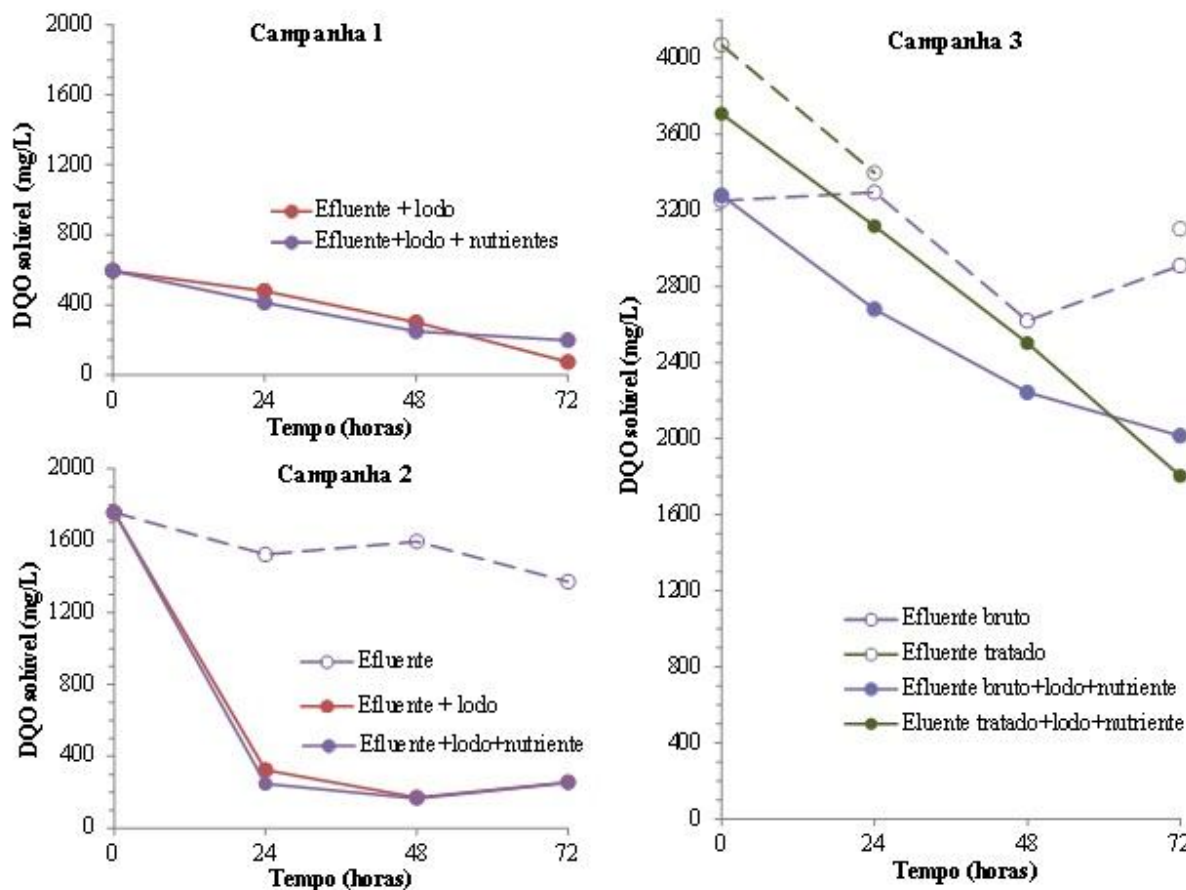
**Tabela 2.** Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos e de toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis* para os efluentes provenientes do teste de jarros realizado com amostra coletada em novembro de 2013 (veja Figura 1 para condições dos testes)

|                                         | Ef. bruto | Jarro 1 | Jarro 2 | Jarro 3 | Jarro 4 | Jarro 5 | Jarro 6 |
|-----------------------------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| pH                                      | 7.1       | 8.6     | 8.7     | 10.5    | 10.6    | 5.4     | 6.2     |
| C. elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 255       | 792     | 591     | 747     | 650     | 469     | 297     |
| Turbidez (UNT)                          | >800      | 95.3    | 6.3     | 60.2    | 53.8    | 6.3     | 89.4    |
| DQO (mg/L)                              | 7268      | 2421    | 1818    | 1355    | 1449    | 1303    | 1635    |
| CE(I)50; %                              | <0.02     | 3.2     | 15.0    | <1      | <1      | 14.9    | <1      |

Os resultados para DQO solúvel dos testes anaeróbios estão apresentados na Figura 3. Na primeira campanha, a adição de Biorooter® ao efluente bruto resultou em aumento de DQO solúvel (resultados não mostrados) e não se recomenda seu uso para esse tipo de efluente. Não foi verificada diferença significativa para a DQO solúvel entre os tratamentos com ou sem nutrientes, sendo obtidos os menores valores de DQO após 72 horas.

Na segunda campanha também não foram observadas diferenças significativas nos tratamentos com ou sem nutrientes, sendo observado valor mínimo de DQO solúvel em 48 horas, o que pode indicar a solubilização de produtos da degradação biológica após este período. Foram obtidas porcentagens de remoção de DQO solúvel de até 89.6% em comparação ao efluente bruto. Testes de toxicidade aguda foram realizados para as amostras coletadas em 72 horas, após a filtração das mesmas. A toxicidade aguda para a amostra de lodo+efluente apresentou  $\text{CE(I)50}$  de 55% e para a amostra com lodo+efluente+nutriente a  $\text{CE(I)50}$  também foi superior a 50%. Tais resultados de toxicidade não diferiram muito em relação aos do efluente tratado por processo físico-químico na própria indústria (Tabela 1).





**Figura 3.** Resultados de DQO solúvel obtidos no tratamento anaeróbico com efluentes coletados nas três campanhas

Na terceira campanha, as amostras de efluente bruto e tratado apresentaram valores de DQO solúvel similares, e bem mais elevados do que nas duas primeiras campanhas. A eficiência do tratamento anaeróbico também foi similar para as duas amostras, com remoção de matéria orgânica bem menos expressiva do que no teste realizado na segunda campanha. Os melhores resultados foram obtidos após 72 horas, com porcentagem de remoção de 41.9% para o tratamento efluente tratado+lodo+nutriente. A remoção da toxicidade aguda também foi aquém da do teste anaeróbico da segunda campanha e a do tratamento físico-químico realizado na indústria, com valores de CE(I)50 de 12.2% para a solução teste de efluente bruto+lodo+nutrientes (72h) e 35.4% para a solução teste de efluente tratado+lodo+nutriente (48h).

## Conclusão

Os efluentes líquidos gerados pela indústria de cosméticos apresentaram elevada toxicidade aguda e elevadas concentrações de DQO, óleos e graxas e surfactantes. O tratamento físico-químico implantado foi eficiente na remoção de óleos e graxas e reduziu em até 91.5% e 73.5% as concentrações de surfactantes e de DQO, respectivamente. Porém, ainda foram registradas não conformidades frente à legislação estadual para lançamento de efluentes, mesmo com estas porcentagens de remoção. A toxicidade aguda dos efluentes tratados foi reduzida, mas os mesmos ainda apresentaram-se moderadamente tóxicos. As simulações do tratamento adotado pela indústria por testes de jarros foram bem fiéis, a exceção dos resultados para toxicidade aguda, que teve remoção inferior nos testes

em laboratório. O teste de jarros realizado com variações dos produtos e concentrações empregadas na indústria indicou que o tratamento deve ser reavaliado para a otimização do sistema. Os testes anaeróbios em escala de bancada indicaram uma redução da DQO solúvel mais expressiva na segunda campanha, de até 89.6%, e com reduções de toxicidade similares às do tratamento físico-químico (CE(I)50 superior a 50%). Porém, para o tratamento anaeróbio da última campanha, tanto a redução da DQO solúvel quanto da toxicidade foram bem menos significativas. Estudos continuam para avaliar a melhor combinação de processos de tratamento, visando à eliminação da toxicidade aguda dos efluentes da indústria.

## ***Agradecimentos. CAPES; FAPEMIG***

### **Referências Bibliográficas**

- American Public Health Association (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: APHA, AWWA, WEF. 22.ed.
- Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC (2012) Anuário 2012. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/publicacoes/>> Acesso em 22 de abril de 2014.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2009) NBR 12713: Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro.
- Bulich, A. (1982) A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic samples, *Process Biochemistry*, 2, 45-47.
- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB (2005) Guia Técnico Ambiental: Por uma Produção mais Limpa. Disponível em: <[www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf](http://www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf)> Acesso em 22 de abril de 2014.
- Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM (2004) Deliberação Normativa Nº 74, de 27 de setembro de 2004. Belo Horizonte.
- Conselho Estadual de Política Ambiental; Conselho Estadual de Recursos Hídricos (2008) Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº. 01, de 05 de maio de 2008. Belo Horizonte.
- Hach Company (2011) Method 8028: Crystal Violet Method. Water Analysis Handbook, 6<sup>th</sup> ed.
- Melo, E.D., Mounteer, A.H., Leão, L.H.S., Bahia, R.C.B and Campos, I.M.F. (2013) Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 329-334.

# MONITOREO DE LAS CONCENTRACIONES DE METALES TRAZA DURANTE OBRA DE DRAGADO EN UNA LAGUNA COSTERA DEL GOLFO DE CALIFORNIA

## MONITORING THE CONCENTRATIONS OF TRACE METALS DURING DREDGING WORKS IN A COASTAL LAGOON OF THE GULF OF CALIFORNIA

José Alfredo Arreola Lizárraga<sup>1\*</sup>

Gustavo Padilla Arredondo<sup>1</sup>

Lía Celina Méndez Rodríguez<sup>2</sup>

Baudilio Acosta Vargas<sup>2</sup>

### Abstract

*Dredging Good Practices must achieve a balance between economic benefits, technical feasibility and environmental protection. The objective of this study is to determine the concentrations of Lead, Copper, Nickel, Zinc, Cadmium, Manganese and Iron suspended in the water column by dredging activities in a coastal lagoon of the Gulf of California. The sampling design consisted of to collect heavy metals of material suspended in the water column adjacent shot areas (tarquinas) and outside the influence of the shot areas (control site) to collect material slurried exclusively by wind and currents. Concentrations of metals placed in suspension by dredging activities showed that in two of the three shot areas of dredged material, did not involve an increase in the concentrations of trace metals. However, in a Tarquina located adjacent to the discharge of an agricultural drain collector, heavy metals had higher concentrations than the control sites. It is concluded that the re-suspension of heavy metals in the water column was more important due to the wind than dredging activities.*

**KeyWords:** dredging, environmental monitoring, heavy metals, coastal lagoon, Gulf of California.

---

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S. C., campus Guaymas.

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S. C., campus La Paz.

*\*Autor correspondiente:* Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S. C., Km 2.3 carr. a las Tinajas predio El Tular s/n, CP 85454, Guaymas, Sonora, México. Tel: (622) 22 1 22 37. Correo electrónico: [aarreola04@cibnor.mx](mailto:aarreola04@cibnor.mx)

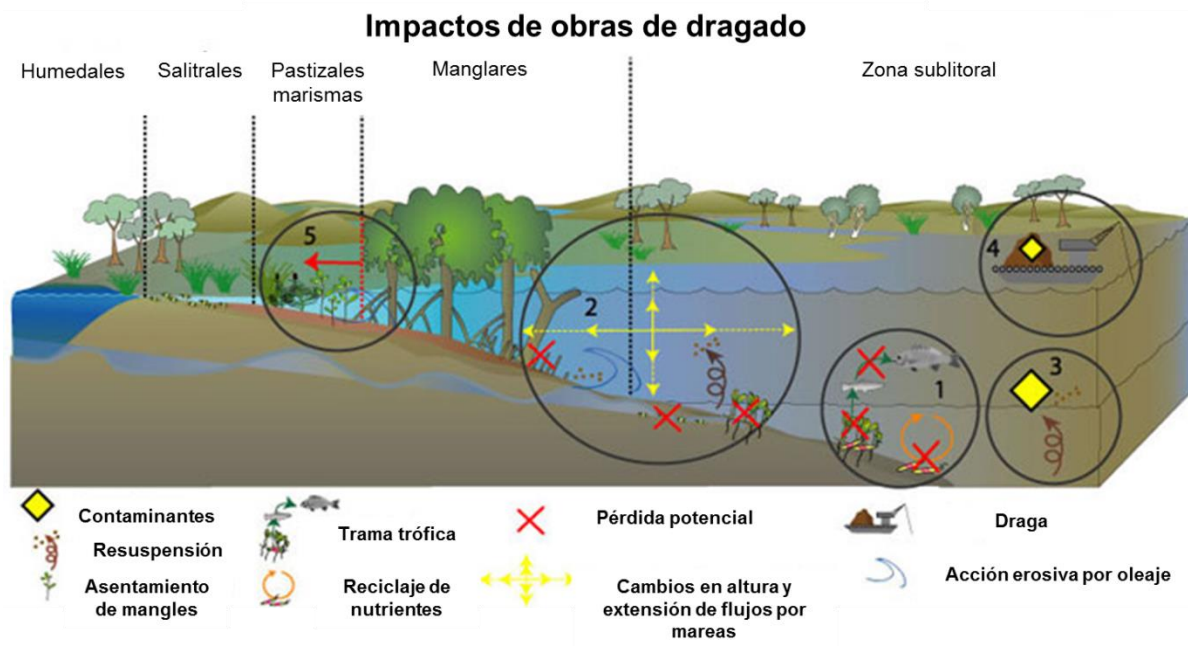
## Resumen

Las Buenas Prácticas de Dragado deben lograr un balance entre beneficio económico, factibilidad técnica y protección del medio ambiente. El objetivo de este estudio es determinar las concentraciones de Plomo, Cobre, Níquel, Zinc, Cadmio, Manganeseo y Fierro puestos en suspensión por una obra de dragado en una laguna costera del Golfo de California. El diseño de muestreo de metales pesados consistió en recolectar material puesto en suspensión en la columna de agua adyacente a las zonas de tiro (tarquinas) y fuera de la influencia de las zonas de tiro (sitios control), esto último para recolectar el material puesto en suspensión exclusivamente por acción del viento y corrientes. Las concentraciones de metales puestos en suspensión por la obra de dragado mostraron que en dos de las tres zonas de tiro del material de dragado, no implicaron un incremento en las concentraciones de metales traza. Sin embargo en una tarquina localizada adyacente a las descargas de un dren colector agrícola, los metales puestos en suspensión tuvieron mayores concentraciones que los sitios control. Se concluye que la re-suspensión de metales pesados en la columna de agua fue más importante por la acción del viento que por las actividades de dragado.

**Palabras clave:** dragado, laguna costera, metales pesados, monitoreo ambiental, golfo de california.

## Introducción

Las Buenas Prácticas de Dragado deben lograr un balance entre beneficio económico, factibilidad técnica y protección del medio ambiente, lo que debe apoyarse en información ambiental científicamente confiable. En la materia existe una gran variedad de factores ambientales involucrados que deben analizarse para el diseño de metodología tanto en la Evaluación de Impacto Ambiental como en el Monitoreo Ambiental de las obras de dragado; el tema se encuentran ampliamente documentado para factores de carácter físico (Bale *et al.*, 2007), biogeoquímico (Ohimain *et al.*, 2008), biótico (Ekeke *et al.*, 2008; Fraser *et al.*, 2006; Guerra-García *et al.*, 2003) y contaminantes (Knott *et al.*, 2009). En este contexto, un modelo conceptual hipotético de los impactos ambientales de obras de dragado es útil para ayudar al planteamiento de preguntas e hipótesis en casos específicos (Figura 1).



**Figura 1.** Modelo conceptual de los impactos de obras de dragado.

(Fuente: [www.ozcoasts.gov.au/conceptual\\_mods/threats/dredging.jsp](http://www.ozcoasts.gov.au/conceptual_mods/threats/dredging.jsp) © OzCoasts Geoscience Australia 2012)

1. Los dragados afectan de manera inmediata a comunidades microbianas, animales y vegetales que habitan en el sedimento. Esto reduce la capacidad del cuerpo de agua para el reciclaje de nutrientes, producción primaria y disponibilidad de hábitat y puede haber efectos en la trama trófica (Larkum y West, 1990; Lewis *et al.*, 2001; Thrush y Dayton, 2002; Lohrer y Wertz, 2003; da Silva *et al.*, 2004; Waycott *et al.*, 2005; Ohimain *et al.*, 2005).

2. Los cambios en el perfil del canal causados por el dragado pueden incrementar el área intermareal, la altura de la ola y velocidad de corrientes generando procesos de erosión y esto afecta a manglares y otras comunidades de la infauna y puede presentarse un incremento de turbidez. Los sedimentos suspendidos en la columna de agua limitan la disponibilidad de luz, reduciendo la producción primaria bentónica e inhiben la apacidad de la vegetación acuática sumergida para recuperarse de impactos del dragado (Larkum y West, 1990; Lewis *et al.*, 2001; Rasheed y Balchand, 2001; Lohrer y Wertz, 2003; Sampson *et al.*, 2005).

3. Los dragados exponen capas anaeróbicas de sedimentos con potencial de disturbios, remoción de sedimentos tóxicos y descarga de contaminantes, lo cual tiene implicaciones adversas en la calidad del agua (Linkov *et al.*, 2001; Thibodeaux y Duckworth, 2001; Van Den Berg, 2001; Nayar *et al.*, 2004).

4. El material de dragado requiere ser depositado en alguna parte, aunque esto podría ser considerado como creación de un hábitat, este puede ser distinto a los hábitat existentes y frecuentemente contiene contaminantes los cuales se transfieren y se bioacumulan a través de la trama trófica. Los impactos por el vertimiento de material de dragado pueden variar de corto a largo plazo (Linkov *et al.*, 2001; Smith y Rule, 2001).

5. Los cambios en la extensión del flujo de la marea y la acción del oleaje pueden resultar en la invasión de manglares hacia las zonas de los pastizales de marismas (Bale *et al.*, 2007)

En el caso específico de este estudio, el proyecto consistió en el dragado de dos canales (norte y sur) en el interior de la laguna Lobos. El canal norte tuvo una longitud de 11,720 m con un volumen de dragado de 581,085 m<sup>3</sup>; el canal sur tuvo una longitud de 11,017 m con un volumen de dragado de 465,403 m<sup>3</sup>. La geometría de ambos fue: plantilla de 20 m, talud 4H:1V y cota de dragado de -3 m referidos al nivel de bajamar media inferior. Las zonas de tiro del material de dragado fueron dos tarquinas en tierra y cuatro en la laguna, en este estudio se realizó el monitoreo de tres tarquinas en la laguna. La obra de dragado se realizó con una draga de succión que limitó la re-suspensión de sedimentos en el canal y el material succionado por la draga fue bombeado por tubería hasta las zonas de tiro (tarquinas) donde se construyeron cercos perimetrales con malla geo-textil para minimizar la dispersión del material de dragado. El objetivo de este estudio es determinar las concentraciones de metales pesados puestos en suspensión por la obra de dragado en la laguna Lobos.

## **Metodología**

### Área de estudio

La laguna costera Lobos se localiza en la costa este del golfo de California y tiene una superficie de 102 km<sup>2</sup> y profundidad media de 1 m (Figura 2). Esta laguna se originó por sedimentación terrígena diferencial derivada del prisma deltaico del Río Yaqui (Lankford, 1977) y de acuerdo con los criterios de Kjerfve y Magill (1989), es una laguna del tipo “restringida”, considerando que está comunicada permanentemente con el mar a través de dos bocas, tiene una circulación por mareas bien definida, es influenciada fuertemente por vientos y es bien mezclada verticalmente.

### Trabajo de campo

El diseño de muestreo de metales pesados consistió en colocar cinco trampas de sedimentos adyacentes a tres tarquinas (Figura 2) para recolectar el material puesto en suspensión en la columna de agua liberado desde las tarquinas al pasar por la malla geotextil y como sitio control se colocó una trampa por cada tarquina fuera de la influencia de la pluma de turbidez emanada de las tarquinas para recolectar el material puesto en suspensión por acción del viento y corrientes.

Las trampas fueron fijadas al fondo marino apoyadas en una base de concreto y estabilizadas a la vertical con una varilla, cada trampa fue georeferenciada utilizando un posicionador GPS para su ubicación en un plano base.

La permanencia en el sitio por cada trampa fue de 10 días y se recolectaron cerca de 500 gr de sedimentos. Una vez extraídas las trampas, el sedimento fue transferido a recipientes herméticos y se colocaron en una hielera para mantener las muestras a 4 °C durante su traslado al laboratorio donde se determinó su concentración de metales pesados.

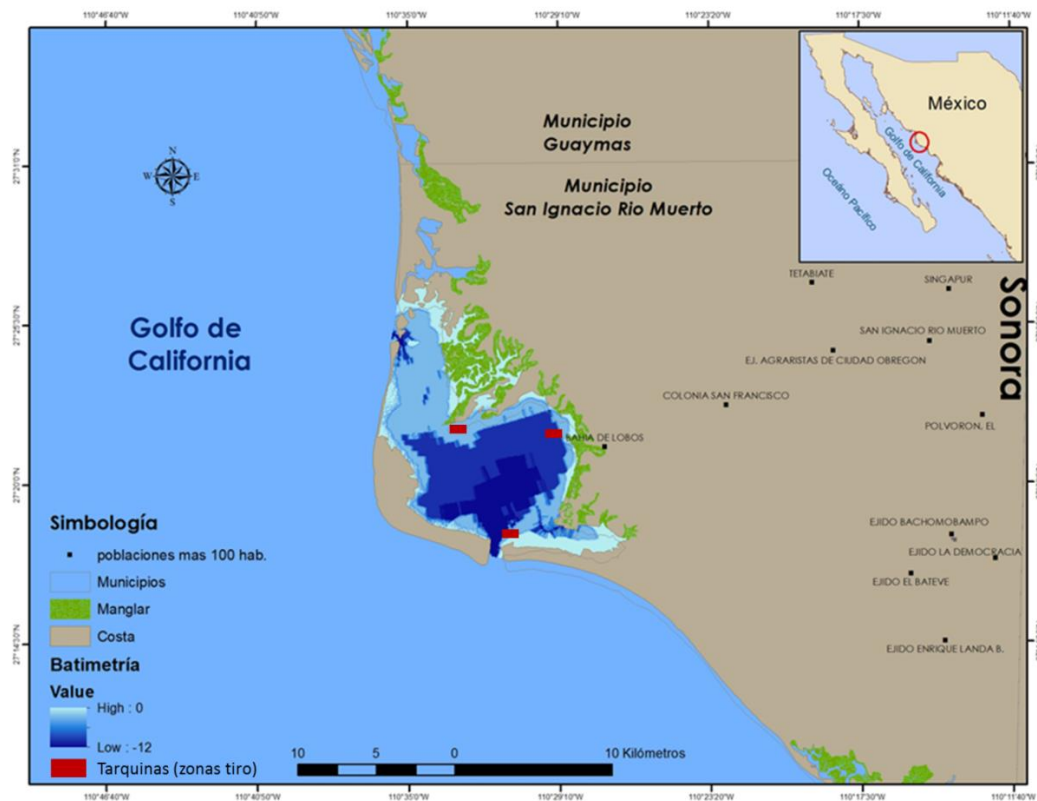
#### Trabajo de laboratorio

Las muestras fueron analizadas con un espectrofotómetro de absorción atómica para determinar: plomo (Pb); níquel (Ni); cadmio (Cd); zinc (Zn); manganeso (Mn) y hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### Trabajo de gabinete

Las concentraciones de metales en las trampas de sedimentos adyacentes a las tres tarquinas estudiadas se compararon mediante un análisis de varianza no paramétrico (ANOVA) con una significancia de  $p < 0.05$ , y los resultados se presentan mediante gráficos de cajas y bigotes. Se utilizó el paquete estadístico STATGRAPHICS Plus 4.1

Las concentraciones de metales observadas adyacente a las tarquinas se compararon con las concentraciones observadas en el sitio control, así como con los niveles de contaminación de estándares certificados por el NRCC (1995) considerados altos (PACS-1), moderados (MESS-2) y bajos (BCSS-1).



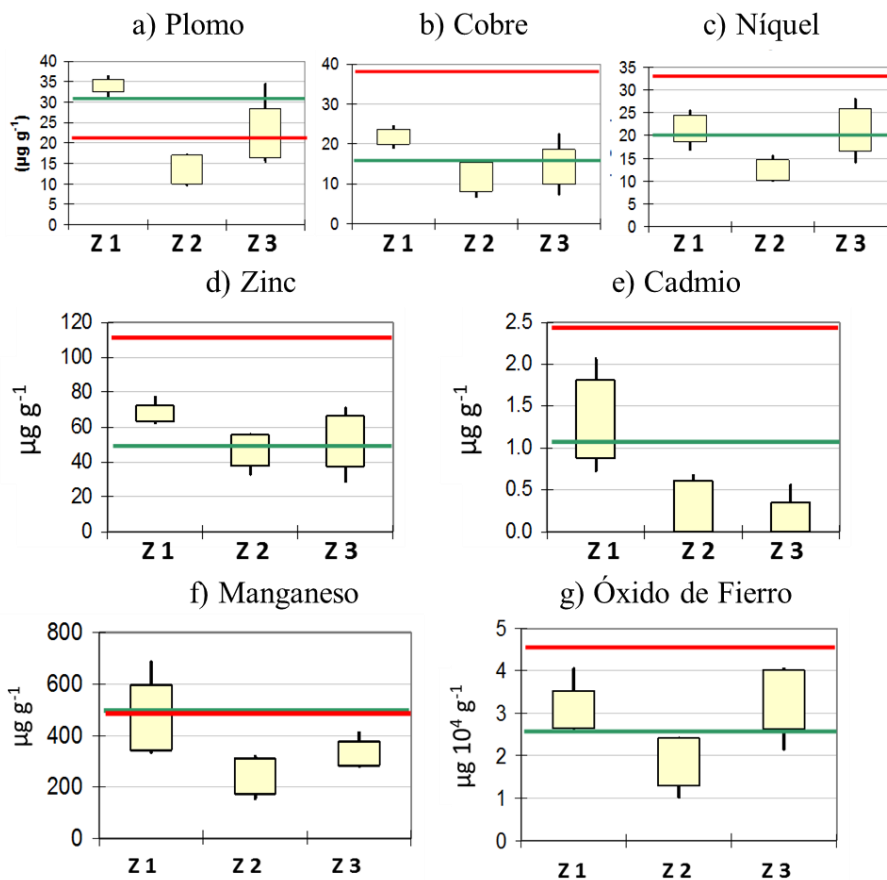
**Figura 2.** Área de estudio indicando la ubicación de tarquinas donde se depositó el material de dragado.

## Resultados

Los niveles de plomo en todas las tarquinas fueron inferiores al límite promedio considerado por el estándar PACS-1 en  $470 \mu\text{g g}^{-1}$ , sin embargo, las tarquinas 1 y 3 se mantuvo por encima del límite promedio para el MESS-2 ( $22.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Figura 3a).

Los niveles de plomo en las tarquinas respecto a los valores en los sitios control fueron inferiores en la mayoría de las tarquinas indicando que la actividad de llenado de las tarquinas no tuvo influencia en el aumento de la concentración.

La concentraciones de cobre y níquel en las tarquinas ( $15.8$  y  $20 \mu\text{g g}^{-1}$ ) fueron inferiores a los límites establecidos por la normatividad:  $38 \mu\text{g g}^{-1}$  para cobre y  $33 \mu\text{g g}^{-1}$  para níquel (Figuras 3b y 3c).



**Figura 3.** Concentración de metales traza: a) Plomo, b) Cobre, c) Níquel, d) Zinc, e) Cadmio, f) Manganeso, g) Óxido de Hierro, adyacente a tres zonas de tiro de material de dragado en la laguna Lobos. La línea en rojo indica el límite máximo del estándar PACS-1 y la línea verde el promedio lagunar calculado en los sitios control. Las cajas indican el promedio  $\pm$  una desviación estándar y las barras verticales los valores extremos detectados en las trampas adyacentes a las tarquinas (zonas de tiro).

El promedio de cobre observado en la tarquina 1 mostró mayor concentración que la observada en el sitio de referencia ( $15.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ), esto sugiere que la actividad de llenado de tarquinas tuvo cierta influencia en la concentración pero no rebasó los límites establecidos. Las tarquinas 2 y 3 están por debajo de los sitios de referencia y se deduce que los valores medidos en las cercanías a la tarquina estuvieron dentro de variabilidad normal del elemento. El caso del níquel es similar, aunque las tarquinas 1 y 3 presentaron una concentración ligeramente mayor a las estaciones de referencia, éstas son inferiores a los máximos permisibles.

Los niveles de zinc y cadmio encontrados en todas las tarquinas fueron inferiores al límite máximo permitido  $110 \mu\text{g g}^{-1}$  para zinc y  $2.4 \mu\text{g g}^{-1}$  para cadmio (Figuras 3d y 3e).

Las concentraciones de zinc en la tarquina 1 fueron mayores a los valores determinados en los sitios de referencia y esto sugiere que la actividad de llenado tuvo una influencia en el aumento de zinc, sin embargo no rebasó los límites permitidos, en cambio las concentraciones en las tarquinas 2 y 3 coincidieron con la concentración observada en los sitios de referencia. El cadmio tuvo valores menores a los sitios de referencia, por lo cual se deduce que los valores encontrados están dentro del rango de variabilidad natural de este elemento y que las tarquinas no tuvieron influencia en su incremento.

Manganeso fue el único elemento cuya concentración ( $500 \mu\text{g g}^{-1}$ ) rebasó ligeramente el límite establecido ( $480 \mu\text{g g}^{-1}$ ) exceptuando a las tarquinas 2 y 3. Los niveles de manganeso fueron inferiores a los sitios de control, de aquí se deduce que los altos niveles de manganeso están extendidos en toda la laguna a un nivel similar al máximo permitido (Figura 3f).

Las concentraciones de óxido de hierro en las tarquinas 1 y 3 fueron ligeramente mayores al sitio de referencia y esto sugiere que las actividades del llenado de las mismas hayan tenido influencia en el incremento de los niveles del elemento. En el caso de la tarquina 2 los niveles de óxido de hierro son inferiores a las estaciones de referencia por lo cual se deduce que no la pluma de turbidez emanada de la tarquina no tuvo influencia en el incremento de las concentraciones de este elemento (Figura 3g).

## Discusión

La influencia de las actividades en tierra sobre la laguna Lobos se deriva fundamentalmente del aporte de aguas residuales agrícolas, camaronícolas y urbanas que incluyen agroquímicos, metales pesados y nutrientes.

Los fertilizantes son una de las fuentes de metales traza a los cuerpos de agua (Forstner y Wittmann, 1979) y debido a que la laguna Lobos es receptora de aguas residuales agrícolas del Valle del Yaqui, esto sugiere que los fertilizantes son la fuente más importante de los metales pesados detectados (Plomo, Cobre, Níquel, Zinc Cadmio, Manganeso y Hierro). Sin embargo, también la litología continental puede ser otra fuente, en particular, de hierro y manganeso, por su estrecha relación reflejada geológicamente en rocas de todos tipos, pero esta asociación está más marcada en las rocas ígneas en una proporción manganeso-hierro que varía de 1/10 a 1/100 (Degens, 1965). Las rocas predominantes en el parte-aguas de la cuenca del Río Yaqui, el río más caudaloso de Sonora, se ubica en la provincia hidrogeológica de la Sierra Madre Occidental (Vega-Granillo *et al.*, 2011), la cual se compone básicamente de rocas ígneas extrusivas como basaltos ricos en hierro y en manganeso. Comparando la concentración de Mn y Fe en los sitios control se observó que en la laguna Lobos la proporción es  $1/>100$ . Ambas proporciones están dentro del rango sugerido para considerar un origen continental, sin embargo, ello no explica los altos niveles de concentración, lo cual puede ser atribuido a fertilizantes agrícolas.

Las concentraciones de Cobre, Níquel, Zinc, Cadmio y Óxido de Hierro fueron inferiores a los estándares de referencia tanto en las zonas de tiro como en los sitios control. Otro punto de interés es que las concentraciones de estos metales en los sitios control, fueron similares a las concentraciones observadas adyacentes a las zonas de tiro con excepción de la zona de tiro 1 donde las concentraciones para la mayoría de los metales fueron superiores a las concentraciones promedio observadas en los sitios control. En particular, la zona 1 corresponde a la tarquina que se ubicó en la zona de descarga del dren colector No.2 del Valle del Yaqui y esto explica los valores observados. Específicamente, debido a que las concentraciones de Pb rebasaron las concentraciones tanto del estándar de



referencia como de las concentraciones observadas en los sitios control el esfuerzo de monitoreo e investigación debe ser incrementado en la laguna Lobos.

## Conclusiones

Las concentraciones de metales puestos en suspensión por la obra de dragado mostraron que dos de las tres zonas de tiro del material de dragado, en general, no implicaron un incremento significativo en las concentraciones de metales traza, sin embargo en la zona adyacente a las descargas del dren colector agrícola los metales puestos en suspensión alrededor de la tarquina tuvieron mayores concentraciones que los sitios control. Sin embargo, la re-suspensión de metales pesados en la columna de agua es más importante por la acción del viento que por las actividades de dragado.

## Agradecimientos

David Urías Laborín apoyó el trabajo de campo.

## Referencias bibliográficas

- Bale A.J., Uncles R.J., Villena-Lincoln A. y Widdows J. (2007) An assessment of the potential impact of dredging activity on Tamar Estuary over the last century: bathymetric and hydrodynamic changes, *Hydrobiologia*, 588:83-95. Doi 10.1007/s10750-007-0654-1.
- Da Silva J.F., Duck R.W. y Catarino J.B. (2004) Seagrasses and sediment response to changing physical forcing in a coastal lagoon, *Hydrology and Earth System Sciences*, 8 (2): 151-159.
- Degens E.T. (1965) *Geochemistry of sediments a brief survey*, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 342 p.
- Ekeke B.A., Davies O.A. y Alfred-Ockiya J.F. (2008) Sand dredging impact in the catch in Bony River Estuary, Nigeria, *Environmental Research Journal*, 2 (6): 299-305.
- Forstner U. y Wittmann G.T.W. (1979) *Metal Pollution in the Environment Aquatic*, Springer Verlag, New York, 485 p.
- Fraser C., Hutchings P. y Williamson J. (2006) Long-term changes in polychaete assemblages of Botany Bay (NSW, Australia) following a dredging event, *Marine Pollution Bulletin*, 52: 997-1010.
- Guerra-García J.M., Corzo J. y García-Gómez C. (2003) Short-term benthic recolonization after dredging in the harbour of Ceuta, North Africa, *Marine Ecology*, 24 (3): 217-229.
- Kjerfve B. y Magill K. E. (1989) Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons, *Marine Geology*, 88: 187-199.
- Knott N.A., Aulbury J.P., Brown T.H. y Johnston E.L. (2009) Contemporary ecological threats from historical pollution sources: impacts of large-scale resuspension of contaminated sediments on sessile invertebrate recruitment, *Journal of Applied Ecology*, 46: 770-781.
- Lankford R.R. (1977). Coastal lagoons of Mexico: Their origin and classification, en Wiley M. (ed.) *Estuarine Processes*. Academic Press, New York. pp. 182-215.
- Larkum A.W.D., West R.J. (1990) Long-term Changes of Seagrass Meadows in Botany Bay, Australia, *Aquatic Botany*, 37 (1): 55-70.
- Lewis M.A., Weber, D.E., Stanley, R.S. y J.C. Moore. (2001) Dredging impact on an urbanized Florida bayou: effects on benthos and algal-periphyton, *Environmental Pollution*, 115 (2): 161-171.
- Linkov I., von Stackelberg K. E., Burmistrov D. y Bridges T.S. (2001) Uncertainty and variability in risk from trophic transfer of contaminants in dredged sediments, *Science of the Total Environment*, 274 (1-3): 255-269.
- Lohrer A. M. y Wetz. J. J. (2003) Dredging-induced nutrient release from sediments to the water column in a southeastern saltmarsh tidal creek, *Marine Pollution Bulletin*, 46 (9): 1156-1163.
- Nayar S., Goh B. P. L. y Chou L. M. (2004) Environmental impact of heavy metals from dredged and resuspended sediments on phytoplankton and bacteria assessed in situ mesocosms, *Ecotoxicology and environmental safety*, 59 (3): 349-369.
- NRCC (1995). MESS—2, BCSS-1, PACS-1 Marine sediment reference materials for trace metals and other constituents, Description sheet, National Research Council Canada, Institute for Environmental Chemistry, Ottawa, Canada.
- Ohimain E. I., Imoobe T. O. T. y Benka-Coker M. O. (2005) The impact of dredging on macrobenthic invertebrates in a tributary of the Warri River, Niger delta, *African Journal of Aquatic Science*, 30 (1): 49-54.
- Ohimain E.I., Imoobe T.O. y Bawo D.D.S. (2008) Changes in water physico-chemical properties following the dredging of an oil well access canal in the Niger Delta, *World Journal of Agricultural Sciences*, 4 (6): 752-758.
- Rasheed K. y Balchand A. N. (2001) Environmental studies on impacts of dredging, *International Journal of Environmental Studies*, 58 (6): 703-725.

- Sampson J., Easton A. y Singh M. (2005) Modeling the effect of proposed channel deepening on the tides in Port Phillip Bay, *ANZIAM Journal*, **46**: 888-901.
- Smith S. D. A. y Rule M. J. (2001) The Effects of Dredge-Spoil Dumping on a Shallow Water Soft-Sediment Community in the Solitary Islands Marine Park, NSW, Australia, *Marine Pollution Bulletin*, **42** (11): 1040-1048.
- Thibodeaux L. J. y Duckworth K. T. (2001) The Effectiveness of Environmental Dredging: A Study of Three Sites, *Remediation*, **11** (3): 5-34.
- Thrush S.F. y Dayton P. K. (2002) Disturbance to marine benthic habitats by trawling and dredging: Implications for marine biodiversity, *Annual Review of Ecology and Systematics*, **33**:449-474.
- Van Den Berg G. A., Meijers G. G. A., Van Der Heijdt L. M. y Zwolsman J. J .G. (2001) Dredging-related mobilisation of trace metals: A case study in the Netherlands, *Water Research*, **35** (8): 1979-1986.
- Vega-Granillo E., Cirett-Galán S., De la Parra-Velasco M. y Zavala-Juárez R. (2011) Hidrogeología de Sonora México, En Calmus, Thierry (ed.) Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, *Boletín* 118, cap. 9 p. 57-88.
- Waycott M., Longstaff B. J. y Mellors J. (2005) Seagrass population dynamics and water quality in the Great Barrier Reef region: A review and future research directions, *Marine Pollution Bulletin*, **51** (1-4): 343-350.

# **FITOTOXICIDAD DE LOS DETERGENTES EN SEMILLAS DE LECHUGA *Lactuca sativa*.**

## ***PHYTOTOXICITY OF DETERGENTS IN LETTUCE SEEDS LACTUCA SATIVA.***

<sup>1\*</sup> **Alma Rosa Calvo León**

<sup>1</sup> **Ramírez Cortina Clementina Rita**

### **Abstract**

*In this study, toxicity of two surfactants and two commercial detergents are evaluated using lettuce seeds (*Lactuca sativa* var. buttery). Toxicity tests were carried out with Linear Alkyl Sulphonate (LAS) and Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate (SDBS) surfactants of analytical grade and two commercial detergents, which were also separated into their active ingredients and included in the toxicity tests. The results show that the DBSS was more toxic than LAS in its chemically pure form and in its separated concentration form from the detergents. Moreover, the commercial forms of these detergents were more toxic than the pure active ingredient, which indicates that some of the additives in these detergents were also toxic to the lettuce seeds. Therefore environmental impact assessment of these detergents in agricultural areas using untreated wastewater is recommended.*

**Key Words:** acute toxicity, DBSS, LAS, lettuce seeds, surfactants.

---

<sup>1\*</sup>**Calvo León Alma Rosa**, Estudiante de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambiental UAM-AZC, e-mail: imiq\_vice\_09@live.com.mx.

<sup>1</sup>**Ramírez Cortina Clementina Rita**. Profesora - Investigadora en la Universidad Autónoma Metropolitana – Azc.; División de CBI, Departamento de Energía; e-mail crrc@correo.azc.uam.mx

<sup>1</sup>**Universidad Autónoma Metropolitana** – Azc, Departamento de Energía, División de CBI; Av. San Pablo 180, Col Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, México, D. F., CP 02200, Tel. (55) 5318 9044.

## Resumen

En el presente trabajo se evalúa la toxicidad de dos tensoactivos base y dos detergentes comerciales, con el fin de comprobar el grado de toxicidad aguda en semillas de lechuga *lactuca sativa* var. *Mantecosa*. Las pruebas de toxicidad se realizaron con detergentes LAS y DBSS grado analítico y con dos detergentes comerciales, asimismo se separó el ingrediente activo de los detergentes comerciales para identificarlos y se incluyeron en las pruebas de toxicidad. Los resultados muestran que el DBSS es más tóxico que el LAS en su forma químicamente pura, igualmente resultó más tóxico el DBSS que el LAS concentrado de los detergentes comerciales. Por otra parte, los detergentes comerciales con su formulación completa resultaron ser más tóxicos que el ingrediente activo puro, esto indica que los aditivos de los detergentes también resultan ser tóxicos a las semillas de lechuga. Por lo tanto, se recomienda la evaluación del impacto generado en zonas agrícolas que usan agua residual sin tratamiento.

**Palabras clave:** LAS, DBSS, surfactantes, toxicidad aguda, semillas de lechuga.

## Introducción

En México como en otras partes del mundo, nos enfrentamos a la problemática de la contaminación en agua, aire y suelo. Para minimizar el impacto que afecte a las generaciones futuras, se realizan un sin número de estudios alrededor del mundo sobre los diferentes contaminantes y se investiga qué hacer para mitigar sus impactos en el ambiente.

Los detergentes son ambientales como es la eutrofización, debido a los altos niveles de fósforo procedentes del tripolifosfato, principal ingrediente de sus formulaciones Lechuga (2005), ocasionando problemas de espuma en aguas residuales al disminuir la tensión superficial Romero (1996). Tomando en cuenta que actualmente en el Valle de México el 90 por ciento del agua residual no recibe tratamiento y que su destino final la lleva a zonas agrícolas en el Valle del Mezquital, Hgo., resulta importante evaluar el impacto que pueden llegar a ocasionar los detergentes presentes en el agua residual por su toxicidad.

Los detergentes están constituidos por tensoactivos de origen natural y/o sintético, agente reforzador, inhibidores de corrosión, agentes auxiliares, blanqueadores y perfumes. De todos los ingredientes, los surfactantes y los agentes reforzadores con polifosfatos resultan ser más peligrosos, los primeros por ser altamente tóxicos para organismos acuáticos (Pettersen et al., 2000) y los segundos porque los productos resultantes de su hidrólisis contienen fósforo, que se halla implicado en procesos de eutrofización de lagos y embalses Varó (1996).

El principal agente tensoactivo que se usa en los detergentes es un derivado del alquilbencen sulfonato como, por ejemplo, el dodecilbencen sulfonato de sodio, DBSS ( $C_{12}H_{25}C_6H_4-SO_3Na$ ), el cual puede hacer al detergente duro (no biodegradable, contaminante persistente) o blando (biodegradable), dependiendo del tipo de ramificaciones que tenga.

Las mezclas comerciales de Sulfonato Aniónico Lineal (LAS) están constituidas por conjuntos de homólogos en los que la longitud de la cadena alquílica oscila entre  $C_{10}$  y  $C_{14}$ , el porcentaje en que los homólogos se encuentran en la formulación de los Sulfonato Aniónico Lineal (LAS) es variable dependiendo de la aplicación que se quiera hacer del mismo.

Actualmente, la normatividad existente en México sobre aguas residuales, NOM-001-SEMARNAT-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales y sólo menciona que la concentración de los detergentes debe ser reducida antes de ser descargada en cuerpos acuáticos y terrestres receptores.

Para verificar la calidad de los detergentes en México, se analizan de acuerdo a la NOM-002-SCFI-1993 para productos pre-envasados, contenido neto, tolerancia y métodos de verificación, y de acuerdo a la NOM-050-SCFI-2004 de Información comercial con disposiciones generales para productos, las pruebas aplicadas son: contenido neto, eficiencia de lavado, veracidad del etiquetado, blancura, conservación de la tela y rendimiento, dentro de esta información falta mencionar si el detergente es tóxico.

Diversos ensayos toxicológicos revelan que la concentración comercial de los detergentes líquidos en México recomendada por el fabricante resulta letal para las plantas vasculares como la lechuga, inhibiendo completamente su germinación Polanco (2012), así como también la respuesta en presencia de diferentes soluciones de fenol a pH ácido reportan un promedio de inhibición en la germinación de semillas de lechuga de 37,59 % y de 35,33 % con pH alcalino Sánchez (2009). La información generada a partir de estas pruebas de toxicidad proporciona datos acerca del posible efecto de los contaminantes en las comunidades vegetales cercanas a las margenes de cuerpos de agua contaminados, así como también el posible efecto en zonas agrícolas por el riego con agua residual con detergentes.

Por otra parte, la biodegradabilidad de los detergentes domésticos es muy variable (Temara et al., 2001), ya que depende de la estructura química del ingrediente activo. Los detergentes fabricados con Sulfonato Aniónico Lineal (LAS) son biodegradables en condiciones aeróbicas pero resistentes en condiciones anaeróbicas. Por lo que resulta importante evaluar el impacto que pueden llegar a ocasionar los detergentes presentes en el agua residual, en cuanto a su toxicidad y a su tasa de biodegradabilidad.

Diversos autores consideran que el riesgo ambiental por la presencia de los detergentes en el medio acuático podría ser elevado (Petersen et al, 2003) uno de los principales problemas en el estudio del impacto de los detergentes en el medio ambiente es su monitoreo (Temara et al, 2001), principalmente porque después de ser descargados con las aguas residuales, es difícil encontrar trazas de sus componentes (Nishigaki et al, 2004). Por la problemática que implica la presencia de detergentes en las aguas residuales y cuerpos de agua, para este estudio se consideró conveniente investigar la toxicidad de los detergentes comerciales y del tensoactivo base en semillas de lechuga *lactuca sativa var. Mantecosa*.

## Metodología

La metodología aplicada en este estudio se realizó de la siguiente manera: Se eligieron los detergentes comerciales a estudiar, se realizó una extracción del surfactante activo en cada uno de ellos, y se compararon con los surfactantes DDBS (dodecil bencen sulfonato de sodio) y LAS (lauril sulfato de sodio o también denominado Sulfonato Aniónico Lineal) grado reactivo. Posteriormente se eligieron dos detergentes comerciales con DBSS y LAS para hacer las pruebas de toxicidad en semillas de lechuga. Las pruebas se hicieron por triplicado.

Selección de los detergentes. Para la selección de los detergentes a evaluar se emplearon los siguientes criterios: su amplio uso comercial y que su composición reportada en la etiqueta contenga el tensoactivo base (LAS ó DBSS), para su posterior aislamiento de acuerdo a la técnica de extracción con alcohol etílico reportada por Gutiérrez (2012), posteriormente se caracterizan los detergentes con la finalidad de corroborar la presencia del tensoactivo base, DBSS ó LAS, empleando el método analítico espectrofotométrico en la región ultravioleta-visible de 200-400 nm. En la tabla 1 se presenta la descripción de las muestras empleadas en este estudio indicando lo que reportan las etiquetas de los detergentes comerciales.

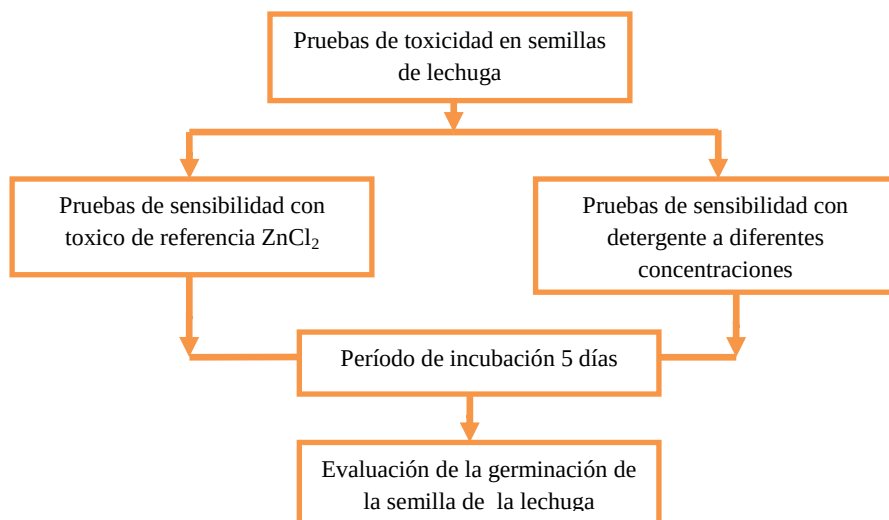
Pruebas de toxicidad. En estas pruebas se usaron semillas de lechuga *Lactuca sativa var. mantecosa*, verificando que fueran semillas sin curar (sin fungicida o plaguicidas), con buen poder germinativo y baja variabilidad en la elongación de la radícula e hipocotilo. Estas pruebas se realizaron con cuatro detergentes: el LAS (Q.P.), DBSS (80%), Concentrado de tensoactivo comercial 4 con LAS, Concentrado de tensoactivo comercial 5 con DBSS y detergente 4 con formulación comercial y el detergente 5 con su formulación comercial.

En las pruebas de toxicidad en semillas es preciso caracterizar las condiciones de germinación del lote de semillas, evaluando la respuesta frente a la luz (fotoblastismo positivo o negativo: germinación en presencia o ausencia de luz) y la temperatura óptima de germinación. Para la valoración de esta prueba es necesaria la preparación de agua dura reconstituida de acuerdo a la técnica APHA, 1998 citada en Castillo (2004) misma que sirve como solución nutritiva para la semilla. Se valoró la germinación de la semilla en períodos de incubación de cinco días a una temperatura de  $22 \pm 2$  °C, en ausencia de luz a un total de 20 semillas en cada caja de Petri, en presencia del detergente que es objeto de estudio, se evaluó el por ciento de inhibición que presentan las semillas midiendo el crecimiento de la radícula, finalmente con el análisis de resultados se realizó la gráfica dosis-respuesta para cada prueba y se calculó la concentración que produce el 50% de inhibición ( $IC_{50}$ ) con el modelo estadístico Probit. En la Figura 1 se presenta el diagrama del proceso experimental para las pruebas de toxicidad aguda en semillas de lechuga.

**Tabla 1.** Descripción de las muestras de detergentes.

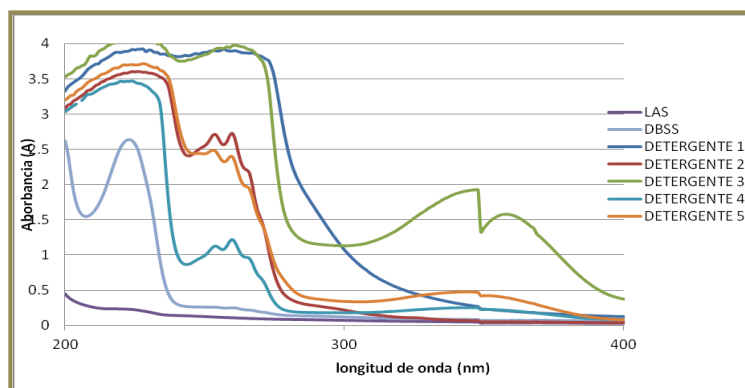
| Muestras            | Características                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Base LAS</b>     | LAS, Grado reactivo, Peso molecular 288.38. Para uso de laboratorio                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Base DBSS</b>    | DBSS, Grado reactivo, 80% de pureza, Peso molecular 348.5.                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Detergente 1</b> | Muestra DBSS (dodecilbencen sulfonato de sodio), obtenida mediante extracción con alcohol etílico para separar el tensoactivo, 93.6 % pureza.                                                                                                                                                                                |
| <b>Detergente 2</b> | Muestra DBSS (dodecilbencen sulfonato de sodio), obtenida mediante extracción con alcohol etílico para separar el tensoactivo.                                                                                                                                                                                               |
| <b>Detergente 3</b> | Muestra comercial, tensoactivo aniónico, preparado mediante extracción con alcohol etílico para separar el tensoactivo.<br>Etiqueta: sulfato de sodio, carbonato de sodio, tensoactivo aniónico, silicato de sodio, agua, polímero, fragancia, enzimas, abrillantador óptico y colorante azul.                               |
| <b>Detergente 4</b> | Concentrado comercial, LAS, preparado mediante extracción con alcohol etílico para separar el tensoactivo.<br>Etiqueta: sulfato de sodio, Alquil aril sulfato de sodio (ingrediente activo), perfume y pigmento.                                                                                                             |
| <b>Detergente 5</b> | Concentrado comercial, DBSS, preparado mediante extracción con alcohol etílico para separar el tensoactivo.<br>Etiqueta: dodecilbencen sulfonato de sodio, tripolifosfato de sodio, sulfato de sodio, intensificadores de limpieza, supresor de espuma, agentes antiderrapantes, abrillantadores ópticos, enzimas y perfume. |

*Nota: se omiten los nombres de los detergentes comerciales.*



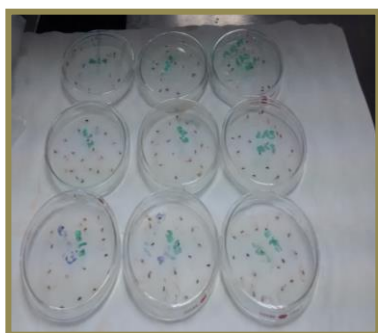
**Figura 1.** Diagrama de las pruebas de toxicidad: en semillas de lechuga *Lactuca sativa*. Mantecosa

Resultados de la caracterización de los detergentes. Los resultados de espectrofotometría UV-VIS muestran que la formulación de los detergentes empleados en este estudio se asemeja más el espectro que corresponde al dodecilbencen sulfonato de sodio (DBSS) que al de lauril sulfato de sodio (LAS). En la Figura 2 se muestran los espectros de las diversas muestras estudiadas, para el rango de 200 a 400 nm.

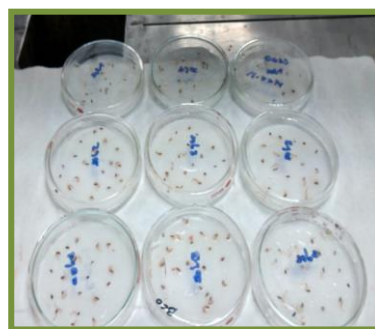


**Figura 2.** Análisis espectrofotométrico en la región ultravioleta-visible de los diferentes detergentes evaluados (tensoactivo base): lauril sulfonato de sodio (Q.P.) y del dodecilbencen sulfonato de sodio; Detergente 1: dodecilbencen sulfonato de sodio, Detergente 2: dodecilbencen sulfonato de sodio; Detergente 3: tensoactivo aniónico, Detergente 4: Alquil aril sulfonato de sodio; Detergente 5: dodecilbencen sulfonato de sodio.

**Resultados de toxicidad.** Se valoró la semilla en presencia de los tensoactivos LAS, DBSS grado reactivo (Imagen 1 y 2) y con las muestras 4 y 5 que corresponden al tensoactivo Concentrado y al Detergente Comercial de cada muestra respectivamente. Durante las pruebas se inició la siembra con diluciones crecientes de 1, 3, 10, 30 y 100 %; las cuales mostraron una inhibición total en el rango 10, 30 y 100 %; posteriormente se bajó el intervalo de dilución a 1, 3 y 5%, se sembró la semilla *Lactuca sativa* var. *Mantecosa* arrojando una  $IC_{50}$  de 15, 21 mg/L y 5,0 mg/L para LAS y DBSS grado reactivo, respectivamente, los resultados fueron obtenidos mediante el método estadístico Probit. Como tóxico de referencia se dispuso del  $ZnCl_2$  con una  $IC_{50}$  de 20,19 mg/L.

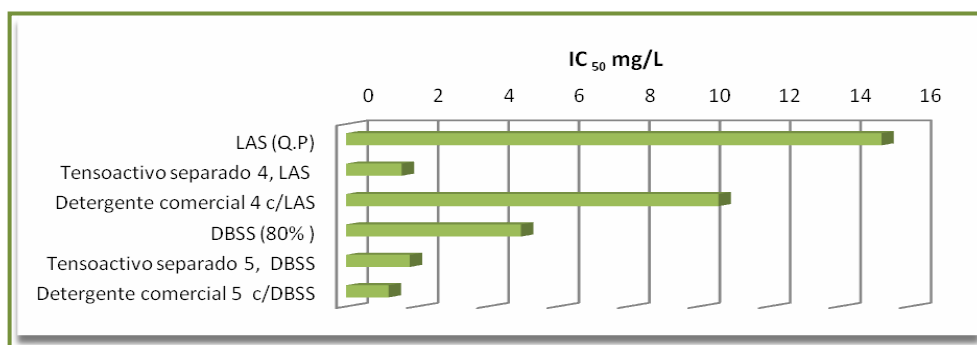


**Imagen 1.-** Germinación de la semillas con el tensoactivo (LAS)



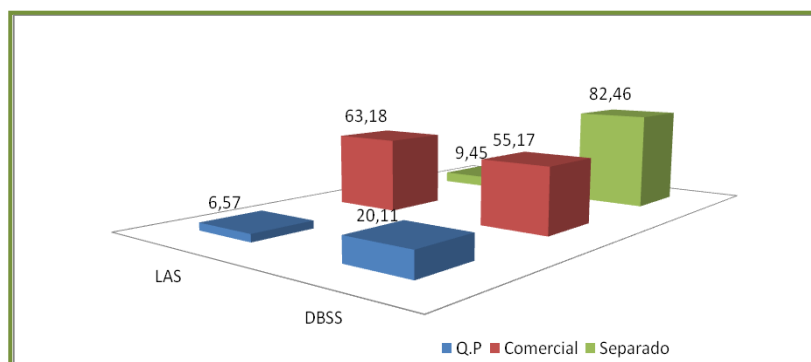
**Imagen 2.-** Germinación de la semillas con el tensoactivo (DBSS)

Los resultados de toxicidad para las seis muestras estudiadas se presentan en la Figura 3 con su respectivo  $IC_{50}$  en este caso, los valores más bajos representan una mayor toxicidad.



**Figura 3.** Resultados de IC<sub>50</sub> de las pruebas de toxicidad en semillas de lechuga

Dado que el valor de la IC<sub>50</sub> tiene una relación inversa con la inhibición, se puede expresar el resultado en términos de un Índice de Inhibición (II) basado en la IC<sub>50</sub> (Estrada et al., 2001), en este caso a mayor índice de inhibición se tiene mayor toxicidad, la Figura 4 muestra la gráfica con estos resultados.



**Figura 4.** Índice de Inhibición en semillas de lechuga

En la figura 4 se observa que el tensoactivo LAS en su presentación Q.P., presenta un índice de inhibición de crecimiento en las semillas semejante al LAS concentrado del detergente comercial mientras que el compuesto comercial con su formulación completa resulta ser 6,7 veces más tóxico que el tensoactivo concentrado. Por otra parte, el índice de inhibición del DBSS en su formulación comercial también resulta más tóxico que el DBSS (80%) y las pruebas con el tensoactivo concentrado son 1,5 veces más tóxicos que el detergente comercial, esto puede ser debido a que en el proceso de separación del tensoactivo base no se lleva a cabo al cien por ciento la separación, lo cual indica la presencia de algún aditivo que resulta tóxico.

Como conclusión de esta fase experimental se encontró que los detergentes en su formulación comercial con cualquiera de los dos tensoactivos base estudiados LAS y DBSS resultaron más tóxicos a las semillas de lechuga que el tensoactivo puro. Además se encontró que el surfactante grado reactivo DBSS es tres veces mas tóxico que el LAS.

## Conclusiones

Se encontró que cuatro de los cinco detergentes analizados contienen DBSS, tal como lo indican algunas de sus etiquetas, y se confirmó que el detergente que indica contener LAS efectivamente ése es el surfactante activo.

En cuanto a la toxicidad de los tensoactivo LAS (Q.P.) y DBSS (80%) se encontró que el DBSS es el más tóxico a las semillas de lechuga *Lactuca sativa var. mantecosa*.



Los detergentes comerciales resultaron ser más tóxicos que el surfactante activo, lo cual indica que los aditivos que contienen son inhibidores del crecimiento de las semillas. Por este motivo se considera importante indicar en las etiquetas de las diversas presentaciones de detergentes cuáles son los aditivos y en qué proporción se encuentran.

Como conclusión general podemos decir que los detergentes son altamente tóxicos para la semilla de *Lactuca sativa* var. *mantecosa*., tanto su ingrediente activo como su formulación comercial por lo cual se recomienda la evaluación del impacto generado en zonas agrícolas que usan agua residual sin tratamiento.

**Agradecimientos.** Se agradece a CONACYT por la beca otorgada a Calvo León Alma Rosa para estudios de maestría.

## Referencias

- APHA, AWWA & (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. United States of American (Washington): Mary Ann H. Franson.
- Castillo M. G. (2004). Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas, estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. México: IMTA, 4, 54.
- Estrada C. M., Macarie H., Takayuki, M., Rodríguez, R. y Poggi H (2001). Resistencia a la exposición al oxígeno de lodos anaerobios suspendidos. *Interferencia*, 26(11), 1575-1583
- Gutiérrez M. A. D. (2012). Evaluación de la biodegradabilidad de detergente base, Proyecto Terminal, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM Azcapotzalco, pp7
- Lechuga M.M. (2005). Biodegradación y toxicidad de tensoactivos comerciales. Tesis Doctoral. Facultad de ciencias. Universidad de Barcelona. Barcelona, España, pp461
- Nishigaki, A; C. Kuroiwa and M. Shibukawa, 2004. Characterization and Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates in Environmental Water Samples by High- Performance Liquid Chromatography with a Hydrophilic Polymer Column and Electrospray Ionization Mass Spectrometric Detection. *Analyt. Scien.* **20**:143-147
- NOM-001-SEMARNAT-1996, México 23 ABRIL DE 2003. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación.
- NOM-002-SCFI-1996, México, 23 ABRIL DE 2003. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Diario Oficial de la Federación.
- NOM-050-CSFI-2004, México. 15 ABRIL DE 2004, Información comercial-Etiquetado general de productos. Comité Consultivo de Normalización de seguridad al Usuario, Información Comercial y Prácticas de Comercio.
- Petterson A., Adamsson M. y Dave G. (2000). Toxicity and detoxification of Swedish detergents and softener products. *Chemosphere* **41**, 1611-1620
- Petersen, G.; D. Rasmussen, K. Maenpaa; T. Kallqvist; T. Madsen J.V.K Kukkonen, 2003. Transport and fate of surfactants in the Aquatic Environment. Nordtest, NT Project N° 1570-02. NT Technreport pp524.48
- Polanco M. E. y Luna P. V. M. (2012). Biodegradabilidad e inducción a la biodegradabilidad de detergentes líquidos. Tesis de grado. Facultad de Química. Universidad Autónoma de México.
- Romero J.A. (1996). Acuequímica. Presencia. Santa Fe de Bogotá. pp56
- Sánchez E.A. (2009). Procesos de oxidación avanzada en soluciones fenólicas y su efecto en la toxicidad, Tesis Maestría, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales, UAM Azcapotzalco, pp 46
- Temara A., Carr G., Webb S., Versteeg D. y Feijtel T. (2001). Marine risk assessment: linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the North Sea. *Mar. Poll. Bull.* **8**, pp 635-642
- Varó P. J. (1996). Contribución al estudio sobre el comportamiento ambiental y degradación de jabones. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, España. 282