
Avaliação do Potencial Fitorremediador da Macrófita Aquática *Salvinia Auriculata* na Absorção e Acúmulo de Zinco

*Evaluation of Fitorremediation Potential of Aquatic Macrophy Potential *Salvinia Auriculata* in Zinc Absorption and Accumulation*

*Evaluación del Potencial de Fitorremediación del Macrofía Acuática *Salvinia Auriculata* en la Absorción y Acumulación de Zinco*

Glauco Nonose Negrão¹

 <https://orcid.org/0000-0002-7733-4530>

Nathan Ulian de Souza²

 <https://orcid.org/0000-0002-7093-4509>

Mariane Butik³

 <https://orcid.org/0000-0003-3367-408X>

RESUMO: A descarga de metais pesados por atividades antrópicas nos cursos hídricos é uma das mais comuns fontes de contaminantes tóxicos no ambiente, havendo a necessidade de desenvolvimento de técnicas capazes de biorremediar os poluentes com eficiência e sustentabilidade. O objetivo desta pesquisa é avaliar o potencial de bioacumulação de Zinco (Zn) da macrófita aquática *Salvinia auriculata*. Para a realização deste artigo, coletou-se amostras da macrófita aquática em um fragmento de floresta ombrófila mista, processadas no Laboratório de Hidrologia do Departamento de Geografia da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO) no Campus Cedeteg. Foram efetuados três experimentos com a solução de Sulfato de Zinco (ZnSO₄) para simular a contaminação e identificar o potencial de absorção, sendo realizada a leitura utilizando a técnica AAS – *Atomic Absorption Spectrometry* no Laboratório de Análise de Traços e Instrumentação, vinculada ao Departamento de Química – UNICENTRO. Pela análise conjunta dos resultados obtidos nos três experimentos confirmou-se a potencialidade da *Salvinia auriculata* em bioacumular Zn, estimando o potencial de absorção de 3,5 mg/kg, atingindo índice máximo em aproximadamente 48 horas. Verificou-se que a *Salvinia auriculata* apresentou sensibilidade elevada, sendo uma macrófita que pode ser empregada na avaliação qualitativa e quantitativa da contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados.

PALAVRAS-CHAVE: Biogeografia aplicada. Ecologia de ecossistemas aquáticos. Química analítica.

¹ Doutorado em Geografia da Saúde pela Universidade Estadual de Maringá. Professor Adjunto da Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO. E-mail: glauco.n.negrao@hotmail.com.

² Graduando em Geografia Bacharelado - UNICENTRO. E-mail: nathan.u.souza@gmail.com.

³ Doutoranda na área de Química Analítica, pelo programa de Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO. E-mail: marianebutik@gmail.com.

ABSTRACT: *The heavy metals discharge by anthropic activities in water courses is one of the most common sources of toxic contaminants in the environment, with the need to develop techniques capable of pollutants biorremediation with efficiently and sustainable. The objective of this research is to evaluate the bioaccumulation potential of Zinc (Zn) of the aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. To realization of this article, samples of the aquatic macrophyte were collected in a fragment of mixed ombrophilous forest, in which they were processed in the Hydrology Laboratory of the Geography Department of the State University of the Midwest (UNICENTRO) at the Cedeteg Campus. Three experiments were carried out with the Zinc Sulfate solution ($ZnSO_4$) to simulate the contamination and identify the absorption potential, and the reading was performed using the AAS - Atomic Absorption Spectrometry technique at the Laboratory of Trace and Instrumentation Analysis Laboratory, linked to the Chemistry Department – UNICENTRO, at the Cedeteg campus. Through the joint analysis of the results obtained in the three experiments, the potential of *Salvinia auriculata* in bioaccumulative Zn was confirmed, estimating the absorption potential of 3.5 mg / kg, reaching a maximum index in approximately 48 hours. It was found that *Salvinia auriculata* showed high sensitivity, being a macrophyte that can be used in the qualitative and quantitative assessment of the contamination of aquatic environments by heavy metals.*

KEYWORDS: *Applied biogeography. Ecology of aquatic environments. Analytical chemistry.*

RESUMEN: *La descarga de metales pesados por actividades antrópicas en cursos de agua es una de las fuentes más comunes de contaminantes tóxicos en el medio ambiente, con la necesidad de desarrollar técnicas capaces de biorremediación de contaminantes de manera eficiente y sostenible. El objetivo de esta investigación es evaluar el potencial de bioacumulación de Zinc (Zn) de la macrófita acuática *Salvinia auriculata*. Para la realización de este artículo, se recolectaron muestras del macrófita acuático en un fragmento de bosque mixto ombrófilo, en el cual se procesaron en el Laboratorio de Hidrología del Departamento de Geografía de la Universidad Estatal del Medio Oeste (UNICENTRO) en el Campus Cedeteg. Se llevaron a cabo tres experimentos con la solución de sulfato de zinc ($ZnSO_4$) para simular la contaminación e identificar el potencial de absorción, y la lectura se realizó utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica AAS - Laboratorio de análisis de trazas e instrumentos, vinculada al Departamento de Química - UNICENTRO. El análisis combinado de los resultados obtenidos en los tres experimentos confirmó el potencial de *Salvinia auriculata* en la bioacumulación de Zn, estimando el potencial de absorción de 3.5 mg / kg, alcanzando un índice máximo en aproximadamente 48 horas. Se encontró que *Salvinia auriculata* mostró alta sensibilidad, siendo un macrófita que puede usarse en la evaluación cualitativa y cuantitativa de la contaminación de los ambientes acuáticos por metales pesados.*

PALABRAS-CLAVE: *Biogeografía aplicada. Ecología de ambientes acuáticos. Química analítica.*

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). O lançamento de efluentes não tratados bem como o escoamento superficial urbano aparecem como fonte de metais para os recursos hídricos (MIL-HOMENS *et al.*, 2013). Dentre os aspectos de contaminação ambiental a poluição por metais tóxicos é importante devido à sua elevada resistência à degradação, toxicidade em baixas concentrações e potencial de bioacumulação no sistema aquático (AHMAD *et al.*, 2014), onde a concentração do metal é gradualmente aumentada e

consequentemente absorvida pelos organismos e/ou no sedimento (ARAI; OHJI; HIRATA, 2007).

Em áreas contaminadas por metais pesados, estudos envolvendo a avaliação e o monitoramento dos ecossistemas envolvidos são necessários para entender e prever a biodisponibilidade, a transferência, a bioacumulação e os efeitos dos poluentes para as comunidades biológicas e para a saúde humana (DOUAY *et al.*, 2012). Estes estudos geralmente envolvem a determinação da concentração de metais nos compartimentos ambientais (solo, água subterrânea, água superficial, sedimentos e poeira) e na biota, visando a proteção da saúde humana e dos ecossistemas, além de envolver a realização de avaliações ecotoxicológicas e da estrutura e funcionamento dos ecossistemas impactados (NIEMEYER *et al.*, 2012).

Dentre os diversos materiais utilizados como biomassa as macrófitas aquáticas têm se destacado por sua eficiência na remoção de íons metálicos (LIMA, 2011), podendo ser utilizadas como bioindicadoras pela habilidade em integrar e monitorar variações nas concentrações e elementos do meio hídrico (CORRÊA; VELINI; ARRUDA, 2002) ou imobilizando ou tornando inofensivos ao ecossistema contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo e na água (PIRES *et al.*, 2003), sendo portanto fitorremediadoras de resíduos sólidos em suspensão e ou na remoção de substâncias presentes em águas contaminadas com despejo de esgoto urbano, resíduos industriais e outros (HASAN; TALAT; RAI, 2007).

Nas regiões tropicais e subtropicais as macrófitas aquáticas têm sido frequentemente usadas no monitoramento de águas poluídas por metais pesados e pesticidas, devido à grande produção de biomassa e abundância (KLUMPP *et al.*, 2002). No entanto o conhecimento das interações entre elementos químicos, água, sedimentos e plantas aquáticas é de certa forma incompleto. A falta de informações refere-se à complexidade em estudar todos os fatores ambientais envolvidos que afetam a disponibilidade dos elementos para as plantas aquáticas (CORRÊA, 2006).

A biorremediação é um método que utiliza micro-organismos, fungos, plantas e algas ou suas enzimas para restauração de áreas contaminadas. Esse processo vem sendo utilizado por sua facilidade e por causar nenhuma ou pouca poluição secundária (PETRIN, 2015). A fitorremediação, tecnologia relativamente nova, é uma técnica de biorremediação que se refere ao uso de plantas na recuperação de ambientes, de forma total ou parcial (MARTINS, 2014), podendo ser definida como o processo natural em que as plantas e os microrganismos da rizosfera sequestram, degradam ou imobilizam poluentes orgânicos e inorgânicos da água e do solo (PILON-SMITS, 2005).

A utilização de plantas para reparar ambientes atingindo seus contaminantes é um método rentável (TANDY *et al.*, 2004) com custo razoável, baixo impacto ambiental, grande

aceitação pública (NASCIMENTO; ACCIOLY, BIONDI, 2009), ecologicamente correto (XIA; MA, 2006) e, além disso, é um processo sustentável, ecológico, que oferece a possibilidade de recuperação de elementos metálicos (PILON-SMITS, 2005). Tal técnica é útil para o meio ambiente, sendo possível fazer o uso de plantas específicas que irão agir de acordo com os tipos de poluentes presentes no meio.

O objetivo geral deste trabalho foi realizar estudos laboratoriais em plantas de *Salvinia auriculata* quando expostas a diferentes concentrações de zinco, a fim de analisar a capacidade de absorção, tolerância, sensibilidade e propriedade acumuladora e/ou hiper acumuladora de Zinco (Zn) pela planta, sendo esta uma macrófita aquática nativa do Brasil, livre e flutuante, muito comum em água doce sendo, sob condições favoráveis, rapidamente disseminada por propagação vegetativa; coloniza extensas superfícies de água em um tempo reduzido e apresenta ampla distribuição geográfica (WOLF et al, 2009). Sua sensibilidade à diferentes agentes tóxicos justificam a sua utilização como bioindicadores de poluição em ecossistemas aquáticos (SUÑE *et al.*, 2007).

Devido à variedade de poluentes há procura por técnicas eficazes que possam ser aplicadas a cada situação (RÖRIG *et al.*, 2007). Considerada como uma técnica analítica bem-sucedida, a Espectrometria de Absorção Atômica foi escolhida neste estudo por ser uma das mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão e até mesmo gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação (AMORIM *et al.*, 2008). É comumente utilizada para determinação quantitativa de metais, em níveis de concentrações maiores (porcentagem) e traços (mg/kg e µg/ml), em uma ampla variedade de amostras, tais como: amostras geológicas e ambientais, água, aço e ligas, plantas e alimentos, representando um método rápido e de grande sensibilidade para determinação de metais, podendo detectar concentrações muito baixas (GREENBERG; CLESCERI; EATON, 1992).

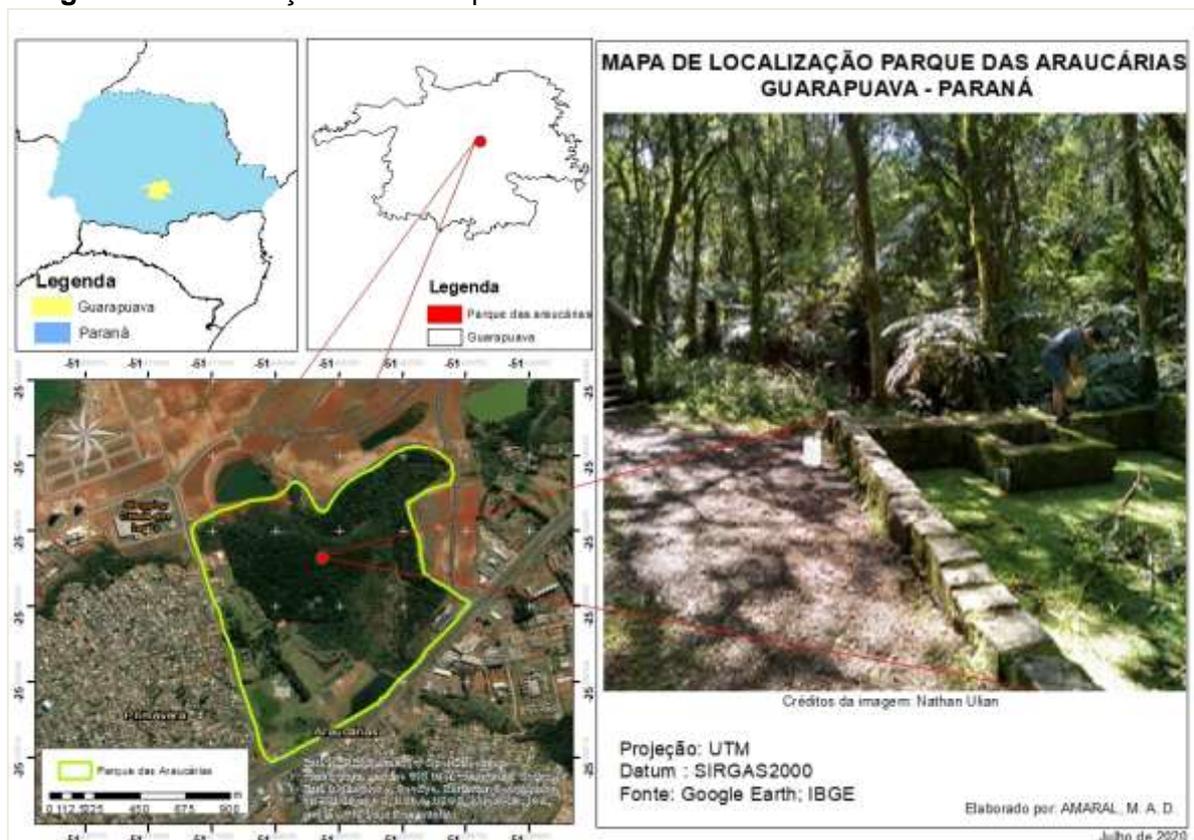
Pesquisas envolvendo a utilização de plantas em estratégias de fitorremediação têm aumentado nos últimos anos, sendo esta considerada uma alternativa emergente na recuperação de áreas contaminadas (KAVAMURA; ESPOSITO, 2010). Além disso, a remediação de áreas contaminadas é uma exigência legal e um compromisso social que precisam ser executados, criando demandas tecnológicas, oportunidades de pesquisa científica e possibilidades de negócios.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de *Salvinia auriculata* foram coletadas em uma nascente d'água protegida por uma estrutura de concreto no Parque Municipal das Araucárias, município de

Guarapuava, PR (figura 1). O Parque Municipal das Araucárias é declarado área de proteção ambiental e de relevante interesse ecológico por meio da Lei Municipal 198/91, que prevê seu uso científico, recreativo, cultural e educativo, aliados a conservação ambiental (GUARAPUAVA, 1991). É um fragmento de Floresta Ombrófila Mista com área superficial de 104 hectares, administrado pela Prefeitura Municipal de Guarapuava. Situa-se no Terceiro Planalto do Paranaense, e localiza-se no perímetro urbano do referido município, à 25°23'36"Sul e a 51°27'19" Oeste e a 1.200 metros de altitude, na Microrregião Homogênea Campos de Guarapuava (MRH 290) da região Centro-Sul Paranaense (HEERDT; BARONI, 2007).

Figura 1 - Localização da área e ponto de coleta



Fonte: os próprios autores.

A coleta foi realizada com a utilização de luvas e material inerte, sendo as amostras mantidas durante o transporte em recipiente com água do local, com posterior e imediata catalogação no Laboratório Hidrologia – LABHIDRO, do Departamento de Geografia – UNICENTRO, campus Cedeteg. Após as coletas as plantas de forma e tamanho semelhantes (peso de cada planta, 10-11 g de massa úmida) foram selecionadas e lavadas usando água da torneira e destilada com a finalidade de retirar qualquer impureza física que estivesse nas amostras. Após a lavagem e para a preparação prévia para os experimentos, foram mantidas por três dias em água destilada.

Para a realização da experimentação preparou-se uma solução estoque com 2,5g de Sulfato de Zinco ($ZnSO_4$) com 997,5 ml de água destilada. Optou-se pelo elemento zinco por ser um elemento essencial à vida das plantas e dos animais, não ocorrendo acúmulo pela exposição contínua, sendo deficiências profundas desse elemento raras no organismo humano. Por esses motivos é considerado como sendo de baixa toxicidade (CASSARET; DOULL, 1991).

Cada experimento foi efetuado em duplicata para se obter o resultado médio. O grupo controle também foi conduzido desta forma para comparar as condições da solução ao longo do experimento. Para o experimento 1 utilizou-se 14 béqueres com 10g de *Salvinia auriculata* em cada unidade. Como substrato líquido introduziu-se $50mg L^{-1}$ de solução estoque de Sulfato de Zinco em um béquer e completou-se com água destilada até atingir 1L (950 ml). Retirou-se amostras de 10ml da solução e das plantas em 0, 24, 48, 72, 96, 120 e 144 horas de tratamento.

O experimento 2 consistiu na utilização de 12 béqueres com proporções diferentes de soluções no substrato líquido variando de 0, 5, 10, 20 e 50 $mg L^{-1}$, sendo cada béquer completado com água destilada até totalizar 1 litro. Adicionou-se 10g da planta em cada béquer por 72 horas. Nos experimentos 1 e 2 as plantas foram levadas à estufa com circulação forçada de ar onde permaneceram por 48 horas para secagem a $30^{\circ}C$, até atingirem peso constante e moídas manualmente com utilização de grau e pistilo de cerâmica. Em seguida as biomassas foram trituradas, homogeneizadas quanto ao tamanho das partículas e acondicionadas. As amostras de solução com 10ml foram armazenadas e das plantas trituradas com 0,05g foram armazenadas para tubos de ensaio para análise química.

No experimento 3 introduziu-se 20g de plantas em 1L com $50mg L^{-1}$ de zinco em duplicata. Foram retiradas 2 alíquotas de 2ml de solução, inicialmente de 15 em 15 minutos na primeira hora, 30 em 30 minutos durante a segunda hora e depois de hora em hora até totalizar 12 horas de procedimento e 32 amostras, até que a concentração dos metais se estabilizasse na solução, conforme Lima (2011). Os parâmetros cinéticos da absorção de Zn foram determinados a partir da diminuição na concentração desse íon na solução nutritiva. As amostras da solução foram armazenadas em tubos de ensaio e as plantas levadas à estufa até atingirem ponto constante, posteriormente trituradas para obtenção de amostras de 0,05g, onde foram armazenadas em tubos de ensaio para análise química.

As amostras de plantas foram novamente pesadas e preparadas para digestão via úmida em 1 ml de ácido nítrico P.A. (Merck) em bloco digestor para posterior quantificação do metal. Esta solução foi levada a banho de ultra-som durante 30 minutos para diluição completa da amostra. Para analisar a presença de Zinco (Zn) os procedimentos foram realizados utilizando a técnica AAS – Atomic Absorption Spectrometry – no Laboratório de

Análise de Traços e Instrumentação, vinculada ao Departamento de Química – UNICENTRO. A determinação dos metais foi realizada por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) em equipamento da Varian modelo SpectraAA220, equipado com lâmpada de cátodo oco, operando no comprimento de onda de 213,8nm.

Para confecção da imagem ilustrativa foram utilizados os programas Google Earth, ArcGis 10.5, Plataforma ArcMap. O Shape-file do Estado do Paraná foi obtido a partir da base cartográfica e malhas municipais disponibilizada para download pelo IBGE (2020).

Os dados referentes das amostragens foram submetidos à estatística descritiva para encontrar os valores médios e desvio padrão de tais variáveis e avaliar a sua variação ao longo do perfil longitudinal. O fator de bioacumulação (FBA) foi calculado a partir da concentração de Zn na planta (folhas + raízes mg/L) \ concentração de Zn na solução experimental (ug/mL).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Fitorremediação de Zinco por Macrófitas Aquáticas

Dentre as avaliações biológicas disponíveis, os ensaios de ecotoxicidade têm sido usados em conjunto com as análises químicas para avaliar o risco ecológico de áreas contaminadas por metais, como áreas de mineração e áreas industriais desativadas (ANTUNES *et al.*, 2008). Os ensaios de ecotoxicidade são usados para expor organismos-teste a um meio (água, sedimento ou solo) contaminado, com o objetivo de avaliar se a contaminação é alta o suficiente para causar algum efeito adverso sobre a sobrevivência, crescimento, reprodução ou outros atributos destes organismos (UNITED STATES, 1994). A presença de concentrações crescentes de metais acima dos naturais passa do meramente tolerável ao tóxico (TAVARES; CARVALHO, 1992).

A fitorremediação consiste na utilização de plantas e seus associados (microbiota) para a purificação de poluente em determinada área, com o intuito de remover, conter, transferir, estabilizar e/ou degradar de outra maneira a tornar inofensivos os poluentes, sendo orgânicos ou metais tóxicos (RASKIN; SMITH; SALT, 1997). Na fitorremediação as plantas agem removendo, armazenando, transferindo, estabilizando e tornando inofensivos os metais pesados presentes no solo e/ou da água pela absorção e pelo acúmulo nas raízes e na parte aérea, podendo ser, posteriormente, dispostas em aterros sanitários ou recicladas para a recuperação do metal. Essas plantas são capazes de tolerar, absorver e translocar altos níveis de metais pesados que seriam tóxicos a qualquer outro organismo (KHAN *et al.*, 2000).

A capacidade de uma planta realizar a fitorremediação vai depender principalmente da absorção de determinados elementos e sua resistência a eles (COUTINHO; BARBOSA, 2007), além do grau de contaminação do metal na água e capacidade das plantas em acumularem metal (ERNEST, 1996). Entre os diversos materiais utilizados como biomassa, as macrófitas se destacam por sua eficiência na remoção de íons metálicos em ambientes aquáticos (LIMA, 2011).

Se por um lado a bioindicação de metais pesados através do reconhecimento de plantas bioacumuladoras ou tolerantes a estes metais é fundamental, é preciso aprofundar na compreensão do valor de indicação de cada espécie, explorando a possibilidade de variação interpopulacional na resposta à contaminação ambiental. É fundamental conseguir distinguir que espécie e que tipo de população de planta estão naturalmente associados à presença de metais pesados e como esta responderia ao aumento excessivo da contaminação (CORRÊA, 2006).

Apesar de diversas macrófitas terem sido testadas como bioissorventes, há poucos estudos sobre a aplicação da *Salvinia auriculata* (figuras 2 e 3). As macrófitas do gênero *Salvinia* são pteridófitas flutuantes livres endêmicas do Brasil, com três a 15 centímetros de comprimento, rizoma cilíndrico e com três folhas dispostas em cada verticilo. Possuem rápido crescimento e propagação de forma vegetativa, formando densos estandes em lagoas, canais e banhados, vivendo em regiões com clima tropical ou temperado (HENRY-SILVA; CAMARGO, 2006).

Figura 2 - Vista superior de *Salvinia auriculata auriculata*



Figura 3 - Vista inferior *Salvinia*



Fonte: os próprios autores.

O zinco (Zn) é um elemento encontrado habitualmente na crosta terrestre, sendo um micronutriente primordial às plantas, participante da formação da clorofila. Este elemento atua ainda na ativação enzimática, no metabolismo basal, degradação de proteínas e

biossíntese de reguladores (LARCHER, 2000). Entretanto, em altas concentrações, pode ocasionar problemas no crescimento e metabolismo dos vegetais do meio (MARSCHNER, 1995).

As principais emissões de zinco no ambiente são causadas por ações antropogênicas através de resíduos metalúrgicos, bacias de rejeitos da mineração, cinzas de processo de combustão e o uso de fertilizantes com base em Zn, como o óxido de zinco, sulfato de zinco, nitrato de zinco e cloreto de zinco. No ambiente aquático, a crescente emissão de efluentes industriais contaminados por concentrações excessivas de zinco nos corpos d'água constitui uma das principais problemáticas na conservação dos mananciais e na manutenção dos rios. Por esses motivos, valores máximos permissíveis de concentração desses metais são estabelecidos pela legislação na tentativa de controlar a emissão desses poluentes nos corpos receptores de acordo com sua utilização. A tabela 1 apresenta os valores máximos permissíveis de zinco segundo legislações específicas.

Tabela 1 - Valores máximos permissíveis das concentrações de zinco em águas segundo as legislações estaduais e federal

Parâmetro inorgânico	CETESB Decreto 54.487\2009 Lançamento de Efluentes (mg.L ⁻¹)	RESOLUÇÃO CONAMA No 430\2011 Lançamento de Efluentes (mg.L ⁻¹)	PORTARIA IAP N° 256\2013 Declaração de carga poluidora (mg.L ⁻¹)	PORTARIA N° 36\1990 Padrão de Potabilidade da Água destinada ao consumo humano (mg.L ⁻¹)
Zinco	5	5	5	5

Fonte: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2009), Instituto Ambiental do Paraná (2013), Brasil (1990) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (2011).

O zinco é comumente encontrado na natureza, principalmente, em compostos junto com outros elementos, embora seu principal mineral seja a esfalerita (ZnS). As concentrações de zinco nos solos não contaminados variam de 20 a 110 mg/kg, com uma média de 90 mg/kg (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). As concentrações de zinco tipicamente encontradas nas plantas variam de 27 a 150 mg/kg, entretanto, concentrações que variam de 100 a 400 mg/kg são consideradas tóxicas para a maioria das plantas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Segundo Larcher (2000), em geral, as plantas necessitam entre 10 a 50 mg/kg de zinco para se desenvolverem adequadamente.

A concentração média de zinco em água do mar é de 9 ug/L. Em águas naturais essa concentração pode variar muito, porém uma média pode ser estimada em 64 ug/L (SEILER; SIGEL; SIGEL, 1988). Em águas destinadas ao consumo humano o zinco é classificado pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 1990) como sendo padrão de potabilidade por desenvolver sabor na água. Metais pesados, ao entrar em contato com a água, podem causar alterações físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade e tensão superficial),

alterações químicas (demanda de oxigênio, pH, acidez, alcalinidade, força iônica, nutrientes etc) e, por último, alterações biológicas (espécies de fitoplâncton e zooplâncton), que por fim comprometem a utilização da água (CLARISSE; AMORIM; LUCAS, 2009).

Avaliação da Absorção de Zinco por *Salvinia Auriculata*

De acordo com Lagriffoul *et al.* (1998), a avaliação da presença de metal pesado em áreas contaminadas é realizada primeiramente pela análise visual, pois as plantas apresentam sintomas como necrose nas folhas, coloração vermelho-castanha, redução na biomassa e diminuição do rendimento. Percebeu-se alterações físicas nas plantas que foram submetidas às concentrações de 20ml e 50ml de sulfato de zinco. As amostras que entraram em contato com a solução tiveram o escurecimento das folhas e degradação das mesmas, com crescente fragilidade na estrutura das plantas. As raízes foram afetadas, ocorrendo também a degradação e o desprendimento da sua estrutura, havendo consequentemente decantação da matéria orgânica no fundo dos béqueres.

As concentrações totais de zinco encontradas nas biomassa das plantas conforme os experimentos corroboram o estudo efetuado por Hanks, Caruso e Zhang (2015), ao analisar a absorção de prata e potencial fitorremediador da macrófita aquática *Pistia stratiotes*, sendo que a captação de zinco pela *Salvinia auriculata* aumenta conforme a disponibilidade de zinco na solução nutritiva; o zinco removido da solução nutritiva não é completamente retido dentro da planta, podendo ser adsorvido; e a quantidade de zinco a ser absorvida depende de métodos não seletivos ou de outros processos metabólicos para que o metal penetre em toda a estrutura física da macrófita aquática.

A tabela 2 refere-se aos resultados obtidos durante a execução do experimento 1, apresentando os valores de concentração final na planta e a taxa de bioacumulação de acordo com as horas no qual as macrófitas permaneceram na solução de zinco. Ressalta-se que a bioacumulação é um processo que pode ser definido como a absorção e a retenção (adsorção) de substâncias químicas no organismo de determinado ser vivo, onde destaca-se que neste trabalho o fenômeno se refere ao resultado obtido pela captação e nunca ao seu processo. A bioacumulação de zinco pela macrófita (desvio padrão de 0,039, indicando homogeneidade entre o conjunto de dados), ocorreu de forma crescente ao longo do tempo, evidenciando um aumento contínuo na concentração final da planta (desvio padrão de 1,89). Pela análise estatística obteve-se os valores de correlação de Pearson (0,96) e coeficiente de determinação (R^2 93%), obtendo-se uma correlação muito forte entre as variáveis de análise no experimento 1.

Na figura 4, compreende-se que a bioacumulação de zinco nos tecidos da *Salvinia auriculata* aumentam no decorrer do tempo, demonstrado estatisticamente pelo coeficiente

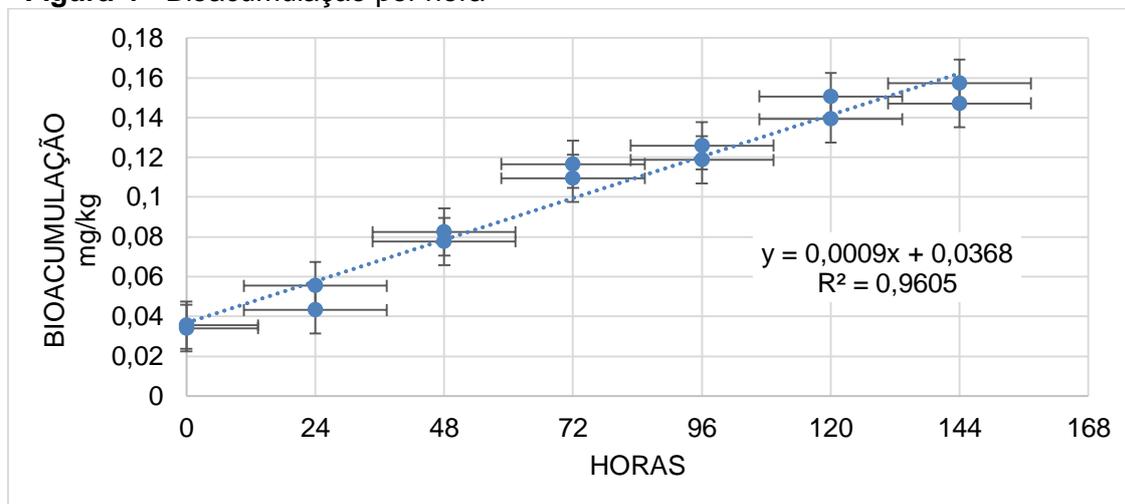
de determinação (R^2) de 96% e correlação de Pearson (0.98), obtendo-se uma correlação muito forte entre as variáveis de análise.

Tabela 2 - Horas, concentração final na planta e taxa de bioacumulação do experimento 1

Horas	CONCENTRAÇÃO FINAL NA PLANTA mg/kg	BIOACUMULAÇÃO mg/kg
0	0,356	0,3561
0	0,341	0,3416
24	2,163	0,0432
24	2,772	0,0554
48	3,884	0,0776
48	4,122	0,0824
72	5,472	0,1094
72	5,831	0,1166
96	5,935	0,1187
96	6,296	0,1259
120	6,961	0,1392
120	7,531	0,1506
144	7,356	0,1471
144	7,862	0,1572

Fonte: os próprios autores.

Figura 4 - Bioacumulação por hora



Fonte: os próprios autores.

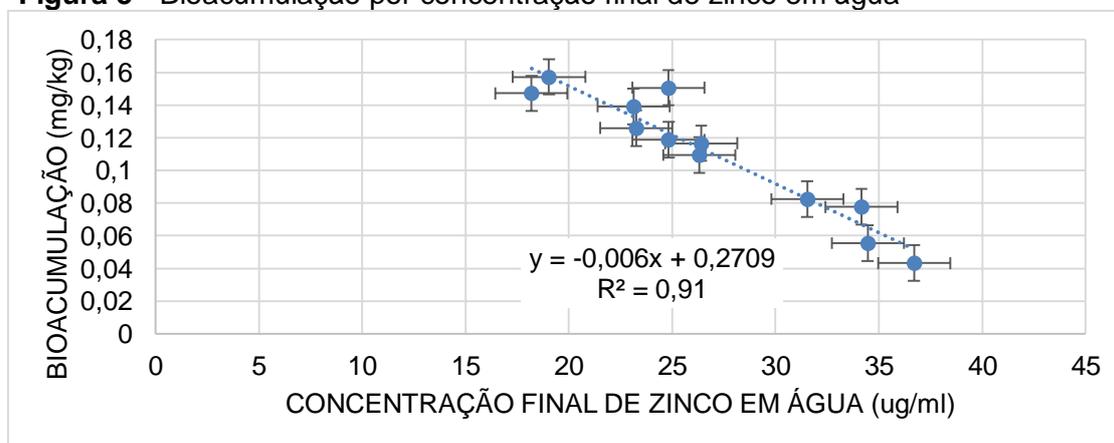
Os dados obtidos pelo aumento da concentração final na planta (desvio padrão de 0,521) e taxa de bioacumulação (desvio padrão de 0,187 indica homogeneidade entre o conjunto de dados), a partir da concentração inicial da solução de zinco no experimento 2, evidenciam o aumento crescente da concentração encontrada nas folhas e raízes conforme maior a quantidade de zinco na concentração inicial da solução, conforme descritos na tabela 3.

Tabela 3 - Concentração inicial da solução, concentração final na planta e taxa de bioacumulação do experimento 2

CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO ug/ml	CONCENTRAÇÃO FINAL NA PLANTA mg/kg	BIOACUMULAÇÃO mg/kg
0	0,3321	0,3321
0	0,3381	0,3381
5	2,4128	0,4825
5	2,5654	0,5130
10	3,4811	0,3481
10	3,5479	0,3547
20	3,3417	0,1670
20	3,5011	0,1750
50	3,7072	0,0741
50	3,5178	0,0703

Fonte: os próprios autores.

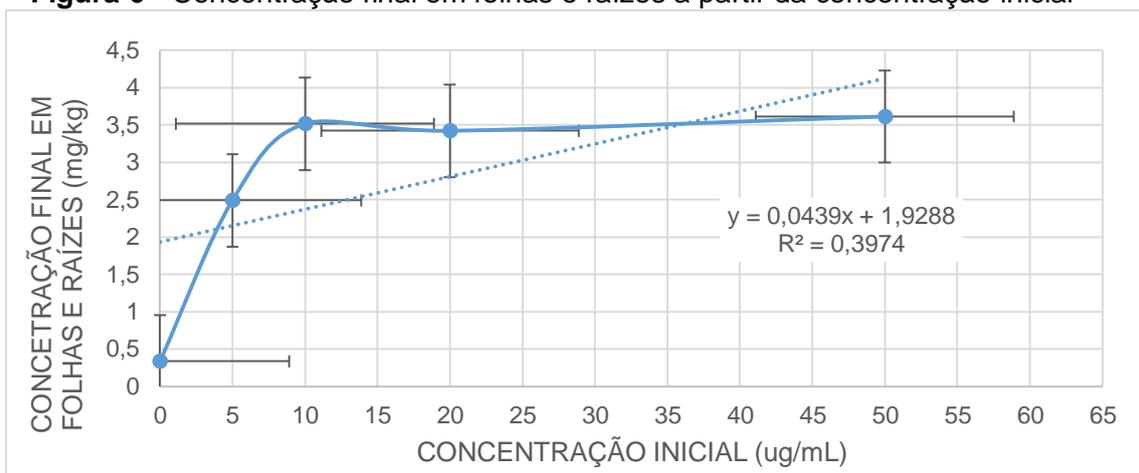
A figura 5 demonstra que quanto maior a concentração de zinco em folhas e raízes menor será a concentração de Zn em água. Ao analisarmos estatisticamente o coeficiente de determinação (R^2 91%) e correlação de Pearson (-0,95), obtém-se uma correlação negativa perfeita entre as variáveis, e se percebe que quanto menor for a concentração de zinco na água, maior vai ser a taxa de bioacumulação na planta.

Figura 5 - Bioacumulação por concentração final de zinco em água

Fonte: os próprios autores.

Na figura 6 observa-se que o limiar de absorção de zinco pela planta ocorre em 3,5 mg/kg de concentração final em folhas e raízes de *Salvinia auriculata*, mantendo-se constante de 10 a 50 ml/L de solução de sulfato de zinco. Segundo Cruz *et al.* (2004) esse comportamento, com sorção inicial rápida, seguida de um período mais lento, é típico para a biossorção de metais que não envolvem nenhuma reação de energia, mas com uma interação puramente físico-química entre a biomassa e a solução do metal.

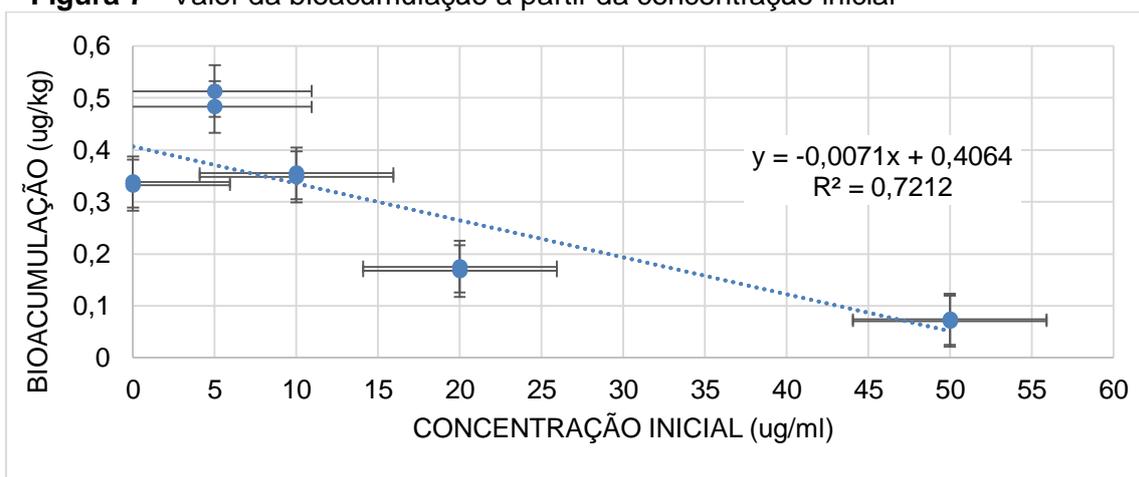
Figura 6 - Concentração final em folhas e raízes a partir da concentração inicial



Fonte: os próprios autores.

O valor de bioacumulação diminuiu de acordo com o maior valor de concentração inicial da solução (figura 7). O valor do coeficiente de determinação (R^2) é equivalente à 72% e o valor da correlação de Pearson é de -0,89, que demonstra uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, ou seja, quanto maior a concentração inicial da solução, menor é a taxa de bioacumulação. Nos experimentos com *Salvinia auriculata* obteve-se que a maior taxa de acumulação ocorre nas menores concentrações testadas. As exposições de plantas a níveis tóxicos de elementos resultam em rápido declínio na capacidade de absorção ou acumulação deste elemento, principalmente em função de uma redução generalizada nas taxas metabólicas do vegetal.

Figura 7 - Valor da bioacumulação a partir da concentração inicial

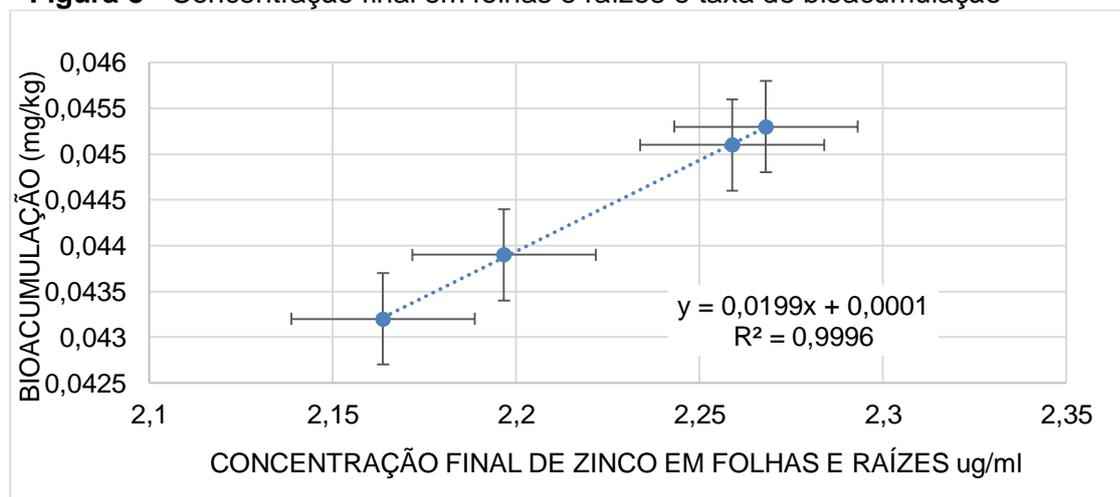


Fonte: os próprios autores.

Conforme o experimento 3, na figura 8 foi acompanhado o índice de absorção da planta de acordo com a concentração inicial de zinco (50ml/L) durante 12 horas, sendo efetuada a primeira coleta nos quatro primeiros 15 minutos, depois mais duas coletas de 30

minutos de diferença entre elas. Após, todas as demais coletas foram efetuadas de hora em hora. Tendo o Coeficiente de Determinação (R^2 99%) de validez e a correlação de Pearson (0,99), que significa uma correlação positiva perfeita entre as variáveis de análise, evidenciando-se o processo de bioacumulação com os valores obtidos de zinco na concentração final de zinco de folhas e raízes.

Figura 8 - Concentração final em folhas e raízes e taxa de bioacumulação



Fonte: os próprios autores.

Demonstra-se que a macrófita presente em um meio contaminado com zinco é capaz de extrair e reter a maioria dos íons de zinco em um curto período de tempo. A dificuldade de remover níveis mais altos de zinco é uma função da diminuição da saúde das plantas, onde o sofrimento físico da planta por murcha indica que a captação de metais pelas plantas é reduzida (SOLTAN; RASHED, 2003). No entanto, o acúmulo de metal pelas plantas continuou durante a duração dos experimentos (GUPTA; ROY; MAHINDRAKAR, 2012) e se pressume que, projetada em larga escala, essa concentração de zinco seria dividida entre várias plantas e, portanto, diminuiria as implicações tóxicas para as plantas, enquanto aumentaria a possível capacidade de limpeza e sustentabilidade do local proposto para fitorremediação.

CONCLUSÕES

Verificou-se que a *Salvinia auriculata*, quando exposta às soluções com diferentes concentrações soluções nutritivas de Zinco (Zn), apresentou sensibilidade elevada, sendo uma macrófita que pode ser empregada na avaliação qualitativa e quantitativa da contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados. Além de alterações morfológicas e lesões, os teores de Zn aumentaram na planta com o aumento do tempo de exposição e

aumento da concentração da solução, o que demonstra seu potencial como fitorremediadora de ambientes aquáticos impactados por esse metal.

Neste estudo observou-se que o limiar de absorção de zinco ocorre em 3,5 mg/kg de concentração final em folhas e raízes de *Salvinia auriculata*, e a média de tempo para se chegar a este limiar é de 48 horas. A saturação interfere na estabilidade do organismo causando danos aos tecidos, resultando em sua degradação. Ressalta-se que os resultados deduzem que uma parte significativa do elemento retirado da solução nutritiva está apenas adsorvido e não realmente absorvido pela planta. O Zn encontrado nas folhas pode ser resultado de translocação radicular, mas parte significativa pode ter sido resultado de uma absorção direta pelas folhas que entraram em contato com a solução nutritiva.

O desenvolvimento deste estudo possibilitou a avaliação do potencial de absorção e acúmulo de macrófitas aquáticas a partir da análise AAS – Atomic Absorption Spectrometry – contribuindo para o aprimoramento de metodologias alternativas de análises de elementos-traço na biogeografia e biogeoquímica aplicadas para análise ambiental. A integração de diversas áreas de pesquisa permite que avanços obtidos tornem essa tecnologia disponível para avaliação ambiental e formulação de propostas para o tratamento de locais contaminados por metais pesados.

De maneira geral, os resultados obtidos neste trabalho com relação ao potencial de adsorção e absorção de zinco da *Salvinia auriculata* são promissores. O uso desta macrófita aquática para a limpeza de áreas poluídas (fitorremediação) é uma tecnologia potencial que pode ser adotada, podendo variar de acordo com o tipo do poluente. No entanto, pesquisas posteriores são necessárias para avaliar a eficácia dessas plantas na remoção de zinco quando outros contaminantes estiverem presentes simultaneamente nas águas residuais, além da avaliação para outros usos genéricos potenciais (remoção de sólidos em suspensão, odores, matéria orgânica, óleos e nutrientes) e tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais e domésticos. Outra vantagem é o investimento reduzido e o baixo custo operacional.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, LCDES Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AHMAD, Kabir *et al.* Determination of heavy metal contents in water, sediments, and fish tissues of *Shizothorax plagiostomus* in river Panjkora at Lower Dir, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, NL, v. 186, n. 11, p. 7357-7366, 2014.

AMORIM, Fábio Alan Carqueija *et al.* Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 2008.

ANTUNES, Sara Cristina *et al.* Contribution for tier 1 of the ecological risk assessment of Cunha Baixa uranium mine (Central Portugal): II. Soil ecotoxicological screening. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, NL, v. 390, v. 2-3, p. 387–395, 2008.

ARAI, Takaomi; OHJI, Madoka; HIRATA, Takafumi. Trace metal deposition in teleost fish otolith as an environmental indicator. **Water, Air and Soil Pollution**, Amsterdam, Netherlands, v. 179, p. 255-263, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n. 36 de 19 de janeiro de 1990**. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 1990. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/1990/prt0036_19_01_1990.html. Acesso em: 15 jul. 2020.

CASSARET, Louis J.; DOULL, John. **Toxicology**. New York, NY: Pergamon Press, 1991.

CLARISSE, M. D.; AMORIM, M. C. V.; LUCAS, E. F. Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados. **Revista de Química Industrial**, Buenos Aires, AR, v. 67, n. 715, p. 330-337, 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decreto nº 54.487, de 26 de junho de 2009**. Altera a redação e inclui dispositivos e anexos no Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, [...] que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente e dá outras providências. São Paulo, SP: CETESB, 2009. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, [...]. Brasília, DF: MMA, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 jul. 2020.

CORRÊA, Manuel Ritto, VELINI, Edvaldo Domingues; ARRUDA, D. P. Teores de metais na biomassa de *Egeria densa*, *Egeria najas* e *Ceratophyllum demersum*. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 20, p. 45-49, 2002.

CORRÊA, Tatiana Lopez. **Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de sua disponibilidade em rochas e sedimentos**: o efeito na cadeia trófica. 2006. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Ouro Preto, 2006.

COUTINHO, Henrique Douglas; BARBOSA, Alyne Rats. Fitorremediação: considerações gerais e características de utilização. **Silva Lusitana**, Oieras, Portugal, v. 15, n. 1, p.103 - 117, 2007.

CRUZ, Cláudio C. V. *et al.* Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead Sargassum sp. Biomass. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 249-257, 2004.

DOUAY, Francis *et al.* Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 1: metal concentrations in soils, agricultural crops, and homegrown vegetables. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, NL, v. 185, n. 5, p. 3665-3680, 2012.

ERNEST, Wilfried H. O. Bioavailability of heavy metals and descontamination of soils by plants. **Applied Geochemistry**, Oxford, GB, v.11, p. 163-167, 1996.

- GREENBERG, Arnold E.; CLESCERI, Lenore S.; EATON, Andrew D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: American Public Health Association, 1992.
- GUARAPUAVA. Prefeitura Municipal. **Lei nº 198/91**. Cria o Parque Municipal das Araucárias, declarando-o área de proteção ambiental e de relevante interesse ecológico. Guarapuava, PR: Câmara Municipal, 1991. Disponível em: <https://leismunicipais.com.br/a1/pr/g/guarapuava/lei-ordinaria/1991/19/198/lei-ordinaria-n-198-1991-cria-o-parque-municipal-das-araucarias-declarando-o-area-de-protecao-ambiental-e-de-relevante-interesse-ecologico.html>. Acesso em: 15 jul. 2020.
- GUPTA, Piyush; ROY, Surendra; MAHINDRAKAR, Amit B. Treatment of water using water hyacinth, water lettuce and vetiver grass - a review. **Resources and Environment**, Rosemead, CA, v. 2, p. 202-215, 2012.
- HANKS, Nicole A.; CARUSO, Joseph A.; ZHANG, Peng. Assessing Pistia stratiotes for phytoremediation of silver nanoparticles CrossMark and Ag(I) contaminated waters. **Journal of Environmental Management**, London, GB, v. 164, p. 41-45, 2015.
- HASAN, Syed Hadi; TALAT, Mahe; RAI, Sadna. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Bioresource Technology**, Essex, Inglaterra, GB, v. 98, p. 918-928, 2007.
- HEERDT, Bettina; BARONI, Larissa Klüber. Percepção ambiental dos visitantes de final de semana do Parque das Araucárias. **Revista Ambiência**, Guarapuava, PR, v.3, n.1, p. 115-121, 2007.
- HENRY-SILVA, Gustavo Gonzaga; CAMARGO, Antonio Fernando Monteiro. Composição química de macrófitas aquáticas flutuantes utilizadas no tratamento de efluentes de aqüicultura. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 24, n. 1, p. 21-28, 2006.
- IBGE. **Bases e referenciais, bases cartográficas e malhas municipais**. Rio de Janeiro: IBGE, 2020. Disponível em: <https://mapas.ibge.gov.br/bases-e-referenciais/bases-cartograficas/malhas-digitais>. Acesso em: 8 ago. 2020.
- INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ - IAP. **Portaria IAP nº 256 de 16 de setembro de 2013**. Aprova e estabelece os critérios e exigências para a apresentação da Declaração de Carga poluidora. Curitiba, PR: IAP, 2013. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=258810>. Acesso em: 15 jul. 2020.
- KABATA-PENDIAS, Alina; PENDIAS, Henryk. **Trace elements in soil and plants**. 2. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992.
- KABATA-PENDIAS, Alina; PENDIAS, Henryk. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. New York: CRC Press, 2001.
- KAVAMURA, Vanessa Nessner; ESPOSITO, Elisa. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals. **Biotechnology Advances**, New York, US, v. 28, n. 1, p. 61-69, 2010.
- KHAN, Abdul G. *et al.* Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere: Chemistry, Physics and Biology as Focused on Environmental Problems**, Oxford, Inglaterra, GB, v. 41, n. 1-2, p. 197-207, 2000.
- KLUMPP, Andreas *et al.* Variation of nutrient and metal concentrations in aquatic macrophytes along the Rio Cachoeira in Bahia (Brazil). **Environment International**, New York, US, v. 28, n. 3, p. 165-171, 2002.
- LAGRIFFOUL, Arnaud *et al.* Cadmium toxicity effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and activities of stress related enzymes in young maize plants (*Zea mays* L.). **Plant Soil**, Basel, ZW, v. 200, n. 2, p. 241-250, 1998.
- LARCHER, Walter. **Ecofisiologia vegetal**. São Carlos: Rima Artes e Textos, 2000.

- LIMA, Livia Kati dos Santos. **Estudo da sorção de íons de CR(III) utilizando a macrófita aquática *Lemna minor***. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, Campinas, 2011.
- MARSCHNER, Horst. **Mineral nutrition of higher plants**. San Diego: Academic Press, 1995.
- MARTINS, Daniel Freitas Freire. **Estudo integrado do potencial fitorremediador da *Eichhornia crassipes* em ambientes naturais e sua utilização para obtenção de extratos proteicos**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2014.
- MIL-HOMENS, Mario *et al.* Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River Estuary (Portugal): baseline values for environmental studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, NL, v. 185, n. 7, p. 5937-5950, 2013.
- NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo; ACCIOLY, Adriana Maria de Aguiar; BIONDI, Carolini Miranda. Fitoextração de metais pesados em solos contaminados: avanços e perspectivas. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 6, p. 461-497, jul. 2009.
- NIEMEYER, Julia C. *et al.* Functional and structural parameters to assess the ecological status of a metal contaminated area in the tropics. **Ecotoxicology and environmental safety**, Viçosa, MG: SBCS, 2012. v. 86, p. 188-197.
- PETRIN, Natália. **Biorremediação**. 2015. Disponível em: <http://www.estudopratico.com.br/biorremediação-objetivos-funcionamento-e-aplicacao/>. Acesso em: 10 out. 2019.
- PILON-SMITS, Elizabeth. Phytoremediation. **Annual Review Plant Biology**, Madison, WI, v. 56, p. 15-39, 2005.
- PIRES, Fábio Ribeiro *et al.* Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 21, p. 335-341, 2003.
- RASKIN, Ilya; SMITH, Robert D.; SALT, David E. Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. **Current Opinion in Biotechnology**, London, GB, v. 8, n. 2, p. 221-226, 1997.
- RÖRIG, Leonardo Rubi *et al.* From a water resource to a point pollution source: the daily journal of a coastal urban stream. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, SP, v. 67, n. 4, p. 597-609, 2007.
- SEILER, Hans G., SIGEL, Helmut, SIGEL, Astrid. **Handbook on toxicity of inorganics compounds**. New York, NY, US: Marcel Dekker, 1988. p. 788 – 796.
- SOLTAN, Mohamed E.; RASHED, Mohamed Nageeb. Laboratory study on the survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentrations. **Advances in Environmental Research**, Korea, v. 7, n. 2, p. 321-334, 2003.
- SUÑE, Noemi *et al.* Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. **Environmental Pollution**, Barking, GB, v. 145, n. 2, p. 467-473, 2007.
- TANDY, Susan *et al.* Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science & Technology**, Easton, Pa., US, v. 38, n. 3, p. 937-944, 2004.
- TAVARES, Tania M.; CARVALHO, Fernando M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, São Paulo, SP, n. 2, p. 147-154, 1992.
- UNITED STATES. Environmental Protection Agency. Using toxicity tests in ecological risk assessment. **Intermittent Bulletin**, Washington, DC, v. 2, n. 1, p. 1-9, 1994.

WOLFF, Grazielle *et al.* Efeitos da toxicidade do zinco em folhas de *Salvinia auriculata* cultivadas em solução nutritiva. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 27, n. 1, p. 133-137, 2009.

Recebido: abril de 2020.

Aceito: setembro de 2020.