

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Angélica Caroline Barbosa da Silva

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA MACRÓFITA *Typha domingensis* COMO
BIOACUMULADORA DE METAIS DO EFLUENTE DO CAMPUS DO VALE DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)**

Porto Alegre

2019

Angélica Caroline Barbosa da Silva

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA MACRÓFITA *Typha domingensis* COMO
BIOACUMULADORA DE METAIS DO EFLUENTE DO CAMPUS DO VALE DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Engenharia Ambiental.

Orientador(a): Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues

Porto Alegre

2019

CIP - Catalogação na Publicação

Barbosa da Silva, Angélica Caroline
ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA MACRÓFITA *Typha domingensis*
COMO BIOACUMULADORA DE METAIS DO EFLUENTE DO CAMPUS DO
VALE DA **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)** /
Angélica Caroline Barbosa da Silva.
-- 2019.
58 f.
Orientadora: Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Pesquisas Hidráulicas, Curso de Engenharia
Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. *Typha domingensis*. 2. Fitorremediação. 3. Metais
pesados. 4. Bioacumulação. 5. Tratamento de efluentes.
I. Ribeiro Rodrigues, Lúcia Helena, orient. II.
Título.

Angélica Caroline Barbosa da Silva

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA MACRÓFITA *Typha domingensis* COMO
BIOACUMULADORA DE METAIS DO EFLUENTE DO CAMPUS DO VALE DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Engenharia Ambiental.

Aprovado em: ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Alexandre Arenzon – Centro de Ecologia/UFRGS

Maria Cristina de Almeida Silva – IPH/UFRGS

Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues - UFRGS (orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me iluminado durante todos esses anos. Sou grata pela oportunidade de estudar o que gosto em uma instituição pública e de qualidade. Grata por todas as dificuldades que me fizeram mais forte e por todas as escolhas que me fizeram chegar até aqui.

Aos meus pais, Gilberto e Marília, por terem embarcado nesse sonho comigo, e por lutarem tanto pela minha educação. Às minhas amadas irmãs, Gabriela, Gilmara e Greice (*in memoriam*), aos meus sobrinhos Cauã e Júlia e à minha querida Dulce por enriquecerem minha caminhada com tantas alegrias e amor. Sou muito grata pelos incentivos, por toda a compreensão e apoio imensuráveis durante todos esses anos. Amo todos vocês mais do que posso descrever em palavras.

À minha tia Angélica pelo apoio e incentivo durante todos esses anos, principalmente quando meus pais não estavam por perto.

Aos Institutos de Pesquisas Hidráulicas e de Biociências por terem cedido espaço para realizar minha pesquisa.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues por ter investido em mim, por acolher minhas dúvidas e inseguranças sempre com positividade e otimismo, e por acreditar no meu trabalho.

Aos queridos Armando Molina e Antônio Borges que me cederam tempo e espaço em seus laboratórios e por terem toda a paciência em me ensinar. Grande parte desse trabalho eu devo a vocês.

À Luana Bauer e a Nicole Dalle Molle por terem encarado aquela tarde quente de coleta comigo. Por todo o auxílio, amizade e carinho durante toda essa etapa.

À minha família ambiental: Alexia, Graziela, Leonardo e Luciana, por serem o melhor time, a minha base em todos esses anos, por terem tornado essa trilha mais colorida e fácil de atravessar. Levo vocês no meu coração pra vida.

Ao meu amado Guilherme Mottin por estar sempre ao meu lado, pela paciência, compreensão e zelo. Obrigada por me incentivar, por me apoiar nos momentos difíceis e por comemorar comigo cada vitória.

Aos meus primos queridos: Eduardo, Felipe, Isabelle, Larissa, Luana e Tainá, pela amizade, por me proporcionarem momentos de descontração e por se alegrarem com as minhas vitórias.

Aos colegas da Ecosis por todo o conhecimento compartilhado e por torcerem pelo meu sucesso.

Aos demais familiares e amigos que de alguma forma contribuíram para a realização desse sonho, muito obrigada!

RESUMO

Tendo em vista que os métodos tradicionais para tratamento de efluentes contaminados com metais (como precipitação, filtração, troca iônica, entre outros) apresentam limitações devido ao seu alto custo e a necessidade da utilização de produtos químicos para o tratamento, o uso de macrófitas aquáticas como fitorremediadoras é bastante promissor, visto que sua utilização apresenta muitos benefícios em relação a outros métodos de remoção de metais. Entre os benefícios está a abundância da espécie de macrófitas encontradas na natureza, tornando-as recursos renováveis e de fácil acesso. O presente estudo avaliará a eficiência da espécie de macrófita emergente *Typha domingensis* (Taboa) em acumular metais presentes no efluente da ERQA (Estação de Recuperação da Qualidade Ambiental) situada no campus do Vale da UFRGS, bem como analisar a mobilidade desses metais da raiz para a parte aérea das plantas. O efluente da ERQA recebe contribuição dos laboratórios, banheiros e restaurantes do campus do Vale. A metodologia consiste na realização de experimentos onde as plantas foram coletadas e separadas em raiz, base e ápice. Foram coletadas 6 plantas que estavam mergulhadas no efluente em estudo por 27 dias, totalizando 18 amostras. Após secagem em estufa, as amostras foram trituradas, pesadas e diluídas em ácido nítrico para que as análises de concentração dos metais selecionados pudessem ser realizadas utilizando-se o método de espectrometria de absorção atômica em chama de ar/acetileno. Os metais analisados foram cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco. Os resultados indicaram concentrações de cobre e zinco nas amostras, sendo as maiores concentrações nas raízes das plantas.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, bioacumulação, fitorremediação, *Typha domingensis*, metais.

ABSTRACT

Given that traditional methods for treating metal contaminated effluents (such as precipitation, filtration, ion exchange, among others) have limitations due for their high cost and the need to use chemical for treatment, the use of aquatic macrophytes as phytoremediation is very promising, as their use presents many benefits over other metal removal methods. Among the benefits is the abundance of macrophytes found in the wild, making them renewable and easily accessible resources. The present study will evaluate the efficiency of the emerging macrophyte specie *Typha domingensis* (Taboa) in accumulation metals present in ERQA (Environmental Quality Recovery Station) effluent located at the UFRGS, as well as analyzing the mobility of these metals from the root to the leaves of the plants. The ERQA effluent receives input from the labs, bathrooms and restaurants of the Vale campus. The methodology consists of conduction experiments where plants were collected and separated in root, base and apex. Initially were collected 6 plants that were dipped in the effluent under study for 27 days, totaling 18 samples. After oven drying, the samples were ground, weighed and diluted with nitric acid so that concentration analyzes of selected metals can be performed using the air/acetylene atomic absorption spectrometry method. The metals analyzed were cadmium, chromium, copper, lead and zinc. The results indicated copper and zinc concentrations in the samples, being the highest concentrations in the roots of the plants.

Keywords: Wastewater treatment, bioaccumulation, phytoremediation, *Typha domingensis*, metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais pontos da área de estudo.	25
Figura 2 - Lagoa de decantação presente na ERQA.....	26
Figura 3 - Representação em desenho da raíz, base e ápice da macrófita <i>Typha domingensis</i> (a); ilustração da macrófita em fotografia (b).....	29
Figura 4- Esquema de funcionamento da estrutura de análises com as macrófitas. Sendo M1, M2 e M3 os tanques com as macrófitas, e C1, C2 e C3 os tanques com efluente para controle.....	30
Figura 5- Visão geral da estrutura para as análises	30
Figura 6 -Acondicionamento das macrófitas dentro dos tanques na estrutura em mesocosmos (a), e após coleta, amostras cortadas e identificadas (b)	31
Figura 7 - Amostras de raiz, base e ápice da macrófita no interior do saco de papel (a), sacos identificados dentro do forno (b)	32
Figura 8 – Amostra moída e identificada, acondicionada dentro de um saco plástico (a), amostras de raiz, base e ápice depois de serem secas novamente no forno (b).....	33
Figura 9 - Pesagem das amostras (a), acondicionamento das amostras em tubos de ensaio para digestão (b)	34
Figura 10 - Adição de solução ácida nas amostras sólidas (a); amostras acondicionadas dentro do digestor (b); filtragem das amostras (c); amostras prontas para medição de metais (d)	35
Figura 11 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica	37
Figura 12 - Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama	38
Figura 13 – Espectrômetro de absorção atômica com chama (a); computador que processa os resultados dados pelo espectrômetro (b).....	38
Figura 14 - Calibração do equipamento (a); leitura das amostras (b)	39
Figura 15 - Concentração de cobre nas amostras de raiz, base e ápice das plantas coletadas	41
Figura 16 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de raiz das plantas coletadas com o limite de toxicidade de Cu em vegetais	42
Figura 17 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de base das plantas coletadas com limite de toxicidade de Cu em vegetais.	43

Figura 18 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de ápice das plantas coletadas com limite de toxicidade de Cu em vegetais.	43
Figura 19 - Concentração de zinco nas amostras de raiz, base e ápice das plantas coletadas. Fonte: Própria.	44
Figura 20 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de raiz das plantas coletadas com limite de toxicidade de Zn em vegetais.	45
Figura 21 - Relação entre as concentrações de zinco nas amostras de base das plantas coletadas com limite de toxicidade de Zn em vegetais..	46
Figura 22 - Relação entre as concentrações de zinco nas amostras de ápice das plantas coletadas com limite de toxicidade de Zn em vegetais	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de referência para alguns metais-traço.....	16
Tabela 2 - Limites máximos tolerados dos principais metais pesados em águas superficiais no Brasil.....	18
Tabela 3 - Valores de concentração usuais e limites tóxicos ($\mu\text{g/g}$) dos metais em tecidos vegetais, de acordo com Kabata – Pendias e Pendias (2001).....	19
Tabela 4 - Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos-traço importantes.....	20
Tabela 5 - Padrões de lançamento de efluentes segundo CONSEMA 355 de 2017.	26
Tabela 6 - Identificação das amostras coletadas.....	31
Tabela 7 - Peso das amostras de macrófitas secas e trituradas analisadas neste estudo.....	40
Tabela 8 - Concentração dos metais analisados nas amostras de macrófitas utilizadas neste estudo.....	41
Tabela 9 - Parâmetros de caracterização do efluente da ERQA, UFRGS.....	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. JUSTIFICATIVA	13
1.2. OBJETIVOS	14
1.2.1 Objetivo geral	14
1.2.2 Objetivo específico	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Metais pesados.....	15
2.2. Acumulação de metais pesados em águas residuais.....	17
2.3. Acumulação de metais pesados em macrófitas aquáticas	19
2.4. Utilização de macrófitas aquáticas como alternativa para despoluição ambiental.....	21
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1. Descrição da área de estudo.....	24
3.2. Caracterização do efluente da ERQA.....	25
3.2.1 Métodos analíticos para quantificação de metais	26
3.3. A espécie de macrófita <i>Typha domingensis</i>	28
3.4. Delineamento amostral	29
3.5. Análise da concentração de metais com método de absorção atômica em chama.....	36
3.5.1. Absorção atômica em chama.....	36
3.5.2. Análise de concentração de metais nas macrófitas.....	38
4. RESULTADOS	40
4.1. Concentração de metais nas macrófitas.....	40
4.2. Caracterização do efluente.....	47
4.3. Fator de bioconcentração e análise comparativa da literatura.....	49
5. CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS	53

1. INTRODUÇÃO

A geração de efluentes é uma consequência inevitável do modo como se vive atualmente, podendo ter origem tanto das atividades domésticas, quanto das inúmeras maneiras de produção existentes. Segundo Archela et al. (2003), quanto mais água for utilizada, maior será a quantidade de águas residuais devolvidas aos mananciais de superfície, e conseqüentemente, maior e mais rápida a sua deterioração.

O tratamento de efluentes é uma questão de saúde pública, visto que corpos hídricos contaminados por águas residuais podem ser foco de inúmeras doenças de veiculação hídrica, como cólera, malária, dengue, entre outras. Derramar esgoto sem o adequado tratamento compromete a qualidade da água nas áreas urbanas, causando não somente impactos na saúde da população, como também dificulta o atendimento de usos a jusante, principalmente o abastecimento urbano (ANA, 2017).

Os tratamentos convencionais de efluentes incluem uma série de procedimentos físicos, químicos e biológicos. Segundo Santos (2008), os métodos utilizados por grande parte das estações de tratamento de águas e de esgoto, muitas vezes têm custos elevados e também podem causar danos ambientais, como deslocamento da matéria contaminada para um local distante, provocando riscos de contaminação secundária e aumentando ainda mais os custos do tratamento.

Os metais pesados representam um problema para o meio ambiente pois eles não são biodegradáveis e podem se acumular no ambiente e em organismos vivos, trazendo efeitos adversos à saúde. Os metais pesados podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento convencionais não os removem eficientemente e os tratamentos especiais necessários são muito caros (CETESB, 2018).

A fitorremediação apresenta-se como uma técnica de tratamento de efluentes que causa mínima interferência ao ambiente e é econômica em relação aos métodos convencionais. Um dos ramos da fitorremediação utiliza plantas aquáticas como agentes purificadores, devido a sua capacidade de intensa absorção de nutrientes e poluentes (SANTOS, 2008). A macrófita *Typha domingensis* (Taboa) possui uma alta adaptabilidade a ambientes estressantes e pode ser empregada como espécie remediadora de águas e sedimentos contaminados por metais pesados, elevado pH e salinidade (SILVA S.L., 2014). Segundo Santos (2008), o rápido crescimento das macrófitas e a facilidade de sua retirada das lagoas, onde estão inseridas, permite não apenas só o tratamento do efluente, como

também a utilização da biomassa para outras destinações. Mapear os locais onde há maior concentração de metais nas plantas possibilita a avaliação da utilização das demais partes da mesma sem risco de contaminação, como para produção de alimentos, compostagem, entre outros usos.

O efluente do Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) possui uma composição bastante complexa, com a presença de matéria orgânica e elementos químicos (incluindo metais pesados), oriundo dos restaurantes, banheiros e laboratórios. A rede de esgoto do Campus do Vale é composta de sistemas individuais tipo fossa e filtro e uma estação de tratamento coletivo, que atualmente funciona apenas como tanque de decantação. A inexistência de monitoramento dos sistemas citados torna sua eficiência duvidosa, dando a entender que os efluentes são lançados fora do padrão de emissões nos corpos hídricos próximos.

Tendo em vista essa problemática, o presente estudo propõe análises sobre a eficácia da macrófita *Typha domingensis* em melhorar as características do efluente do Campus do Vale em relação aos padrões de lançamento de efluentes dados pela legislação, atuando principalmente na remoção de metais pesados e contribuindo assim com redução da poluição dos corpos hídricos.

1.1. JUSTIFICATIVA

Considerando o desafio do tratamento de esgotos, especialmente nas grandes cidades, em função da quantidade e composição dos efluentes, e dos custos elevados para seu tratamento, o presente trabalho pretende contribuir com análise da utilização da macrófita *Typha domingensis* como alternativa de tratamento capaz de reduzir níveis de toxicidade e poluição relacionados a presença de metais pesados, utilizando como exemplo, um efluente universitário.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da macrófita emergente *Typha domingensis* em acumular metais da Estação de Recuperação da Qualidade Ambiental (ERQA) localizada no campus do Vale da UFRGS.

1.2.2 Objetivo específico

- Determinar a concentração de cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco nas raízes e partes aéreas das plantas analisadas, através de espectrometria de absorção atômica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais pesados

Os avanços nas áreas de ciência e tecnologia permitiram aos seres humanos explorar recursos naturais a uma imensa extensão, gerando distúrbios sem precedentes nos ciclos biogeoquímicos. A introdução antrópica de metais tóxicos e sua expressiva realocação em diferentes compartimentos ambientais, especialmente a água, resultou em severa pressão na capacidade autodepuradora dos ecossistemas aquáticos. Por consequência, a acumulação de poluentes é um tema de grande importância tanto para a saúde humana, quanto ambiental, no que se refere à exposição e impactos potenciais (Susarla et al., 2002; Rai, 2009)

Segundo Barreto (2011) são várias as fontes de poluição por metais e estas podem ser tanto naturais quanto antrópicas. Entre as fontes naturais estão as erupções vulcânicas e regiões que apresentam naturalmente elevadas concentrações desses elementos nas rochas e solos, e por consequência, nas águas subterrâneas e superficiais. Entre as principais fontes antrópicas estão: resíduos líquidos, sólidos e atmosféricos industriais, rejeitos de mineração e drenagem ácida de minas, percolado de aterros sanitários e industriais, efluentes domésticos, aplicação de pesticidas, fertilizantes, lodos e efluentes em agricultura, escoamento superficial urbano, queima de combustíveis fósseis, entre outros.

Alguns metais são considerados essenciais do ponto de vista biológico. No entanto, mesmo sendo essenciais podem causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se assim, contaminantes ou poluentes de solo e água (Guilherme et al., 2002). Diferentes organismos possuem diferentes requerimentos nutricionais, por essa razão alguns elementos podem ser considerados essenciais para um organismo e tóxicos para outro (Marmiroli e Maestri, 2008). A **Tabela 1** apresenta alguns valores de referência para alguns metais.

Tabela 1 - Valores de referência para alguns metais-traço.

Elemento	Potabilidade (mg/L) *	Cursos de água classe 1 (mg/L) **	Limite máximo para lançamento de efluentes (mg/L)**	Referência de qualidade para solos (mg/kg base massa seca)***	Valor de intervenção para águas subterrâneas (µg/L)***
Cr	0,05	0,05	0,05 (Cr6+) 1,0 (Cr3+)	40	50
Cu	2	0,009	1	35	2000
Pb	0,01	0,01	0,1	17	10
Zn	-	0,18	5,0	60	5000

Fonte: adaptado de * Brasil (2004); *COPAM/CERH (2008); ***CETESB (2005).

O cromo ocorre naturalmente na crosta terrestre. Suas principais formas são cromo (0), cromo (III) e cromo (VI). Pequenas quantidades de cromo (III) são consideradas necessárias para a saúde humana. O cromo é liberado no meio ambiente por fontes antropogênicas, sendo que as maiores contribuintes são as atividades industriais (processamento de metais, curtumes, produção de cromato, soldagem de aço inoxidável e produção de pigmentos para tintas e vernizes) (ATSDR, 2008). Segundo a Agencia Internacional de Pesquisa em Câncer, o cromo é um agente classe 1, ou seja considerado carcinogênico para humanos (IARC, 2010).

O cobre é um elemento metálico que ocorre naturalmente como um metal livre ou associado a outros elementos em compostos que compõe vários minerais. Este metal é primariamente usado como liga (latão e bronze), e o sulfato de cobre é usado como fungicida, algicida e suplemento nutricional (ATSDR, 2004). O cobre pode ser liberado por processos naturais (desgaste de rochas, distúrbios do solo) também por fontes antropogênicas (ex. estação de tratamento de efluentes domésticos e industriais) (ATSDR, 2004).

O chumbo ocorre naturalmente na crosta terrestre em níveis de 15 a 20 mg/kg. Raramente ocorre em seu estado elementar, apresentando-se em vários minérios em seu estado 2+ de oxidação, principalmente Galena (PbS), Anglesita (PbSO₄) e Cerussita (PbCO₃). O maior uso de chumbo atualmente é para a produção de baterias, produção de ligas, soldas, equipamento de proteção para máquinas de raio-X e na produção de materiais resistentes à ácidos e corrosão na indústria de construção (ATSDR, 2007).

O zinco é onipresente no meio ambiente, constituindo 20 a 200 mg/kg da crosta terrestre. Não pode ser encontrado na natureza como zinco elementar, mas formando óxidos de zinco ou esfalerita (ZnS). Suas principais fontes são as atividades de mineração, fundição de minérios de zinco, chumbo e cádmio, produção de aço, queima de resíduos e queima de carvão mineral. É um metal importante aos humanos e animais, servindo como nutriente e fazendo parte do funcionamento de várias enzimas (ATSDR, 2005).

O cádmio é um elemento raro e não ocorre na natureza na forma pura. A concentração comum deste elemento na crosta terrestre é de aproximadamente 0,2 mg/kg (Lalor, 2008). Seu principal mineral é o grinoquita (Cds, sulfeto de cádmio) que se encontra em pequenas quantidades no solo, usualmente associada a minérios de zinco, especialmente a esfalerita e galena (Potsch, 1967; Dana, 1978). Esse metal é considerado um poluente em escala global, sendo revisado pelo IRPTC (International Register of Potentially Toxic Chemical of United Nations Environment Program) e incluído na lista de substâncias consideradas potencialmente perigosas ao planeta (Cardoso e Chasin, 2001).

2.2. Acumulação de metais pesados em águas residuais

Segundo Aguiar e Novaes (2002), os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento; ou incorporados à biota. Nesse contexto, a avaliação real da qualidade da água se torna dificultosa, pois a quantidade de metal solúvel não corresponde obrigatoriamente às verdadeiras proporções de contaminação.

Segundo Aguiar e Novaes (2002), os metais presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microrganismos que são responsáveis pela recuperação das águas através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados.

A preocupação sobre a contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente, quando a água é utilizada para consumo humano (Dores e De-Lamonica-Freire, 2001), e outros recursos desses retirados, como peixes (Warren e Haaak, 2001) e plantas aquáticas. Além de serem tóxicos, os metais pesados são considerados cumulativos

no organismo e podem provocar diversas doenças no ser humano, quando ingeridos, mesmo em pequenas concentrações (Dias et al., 2001)

O aumento da concentração natural de metais pesados nos recursos hídricos está associado ao intemperismo das rochas e dos minerais dos solos que se encontram no entorno desses ecossistemas. Por outro lado, o aumento na concentração de metais pode ter origem antropogênica, como despejos industriais, atividades de mineração, esgotos domésticos, entre outros (Soares, 2006).

Para controle da qualidade de ambientes aquáticos, foram estabelecidos limites de concentração de elementos químicos, considerados tóxicos, para as águas superficiais do Brasil, baseado no tipo de ambiente e destino da água de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 (**Tabela 2**).

Tabela 2 - Limites máximos tolerados dos principais metais pesados em águas superficiais no Brasil.

Metal total	Água Doce	
	Classes 1 e 2	Classes 3 e 4
	mg/L	
Cd	0,001	0,01
Pb	0,01	0,033
Co	0,05	0,2
Cu	0,009	0,013
Cr	0,05	0,05
Fe	0,3	5,0
Mn	0,1	0,5
Ni	0,025	0,025
Zn	0,18	5,0

Fonte: Resolução CONAMA 357/2005.

As diferentes formas que os metais podem se apresentar na água são dependentes, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade das correntezas e da atividade biológica. Uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação (Aguiar e Novaes, 2002). Portanto, a disponibilidade dos elementos depende dos fatores físico-químicos do ambiente aquático (tais como pH, potencial de oxi-redução, oxigênio dissolvido, temperatura, condutividade elétrica, além da

atividade do elemento e da forma química do mesmo). Ainda que haja uma alta concentração de determinado elemento, se as condições não forem favoráveis à sua solubilização, poderá haver precipitação, indisponibilizando o metal na coluna de água (Soares, 2006).

2.3. Acumulação de metais pesados em macrófitas aquáticas

As macrófitas aquáticas são plantas adaptadas para viverem associadas a ambientes aquáticos, ocorrendo tanto na borda de corpos d'água (região litorânea), quanto inseridas ou submersas na água (COELHO, 2017). Essas plantas influenciam o metabolismo dos ecossistemas aquáticos continentais de várias maneiras como, por exemplo, através da redução da turbulência da água, que compreende a sedimentação de grande parte do material de origem alóctone. De acordo com Pedralli e Teixeira (2003), outro papel ecológico importante das macrófitas é o agente filtrador de materiais particulados, sedimentos e nutrientes, exercido a partir da acumulação, em suas folhas e raízes, de metais pesados retirados da coluna de água e dos sedimentos.

Os metais são elementos que ocorrem naturalmente no ambiente, e muitos deles exercem funções fisiológicas em plantas, animais e micro-organismos, sendo considerados, portanto, essenciais. No entanto, quando suas concentrações são elevadas (acima de determinadas concentrações específicas) podem causar danos ao meio ambiente. Diferente das substâncias orgânicas tóxicas, os metais não são biodegradáveis, podendo ser acumulados no ambiente. (DE JESUS, T. B. et al., 2015)

Kamal et al. (2004) afirmaram que cada espécie de planta tem diferentes níveis de tolerância a diferentes contaminantes (**Tabela 3** e **Tabela 4** apresentam alguns limites tóxicos de metais em plantas e sua classificação de risco em relação a saúde humana).

Tabela 3 - Valores de concentração usuais e limites tóxicos ($\mu\text{g/g}$) dos metais em tecidos vegetais, de acordo com Kabata – Pendias e Pendias (2001).

Metais	Mn	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni
Valores Usuais ($\mu\text{g/g}$)	*	5 a 10	27 a 50	0,1 a 0,5	5 a 30	0,1 a 5
Limite de Toxicidade ($\mu\text{g/g}$)	300 a 500	30 a 300	100 a 400	5 a 30	20 a 100	10 a 100

*Metal sem valor usual determinado.

Fonte: Adaptado de de Jesus, T. B. et al., 2015.

Tabela 4 - Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos-traço importantes.

Elemento	Função Biológica	Toxicidade relativa ^a		Classificação na lista de poluentes prioritários – ATSDR* 2007	Classificação quanto ao potencial carcinogênico IARC** 2010
		Plantas ^b	Mamíferos		
Cd	Nenhuma conhecida	MA (5-30)	A (cumulativo)	8	1
Cr	Provavelmente envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos	MA (5-30)	A (Cr6+) M (Cr3+)	18 (Cr6+) 77 (Cr3+)	1 (Cr6+) 3 (Cr3+)
Cu	Essencial para todos os organismos. Cofator em enzimas redox e no transporte de O ₂ .	MA (20-100)	M	133	3
Pb	Nenhuma conhecida.	M (30-300)	A (cumulativo)	2	2B (elementar) 2A (compostos inorgânicos) 3 (compostos orgânicos)
Zn	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas.	BM (100-400)	BM	74	-

a: Letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A); b: números entre parênteses denotam a concentração do elemento no tecido foliar (mg/kg na base em massa seca) que mostra toxicidade em plantas que não são nem altamente sensíveis nem tolerantes; * elemento não classificado não se enquadra na lista de 275 poluentes prioritários (<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>);

** classificação da IARC: Grupo 1: Carcinogênico para humanos; Grupo 2A: provavelmente carcinogênico para humanos; Grupo 2B: Possivelmente carcinogênicos para humano; Grupo 3: Não classificável quanto sua carcinogenicidade para humanos; Grupo 4: Provavelmente não carcinogênico para humanos.

Fonte: adaptado de Guilherme et al., 2002 apud McBride, 1994; ATSDR, 2007^a, IARC, 2010.

Alguns estudos apontam que a concentração de metais em plantas aquáticas pode ser mil vezes maior que na água onde habitam (Soares, 2006). Cardwell et al. (2002) analisaram a acumulação de alguns metais (Cd, Cu, Pb e Zn) em plantas aquáticas de rios urbanos contaminados no sul de Queensland, Austrália. O estudo enfatizou que *Typha sp.* apresentou maior concentração de metais que o sedimento.

Diversos estudos apontam que as raízes das plantas aquáticas absorvem maiores concentrações de metais pesados que as folhas, caules e flores. Segundo Soares (2006), diferenças na bioacumulação têm sido observadas em diferentes espécies, do mesmo gênero, encontradas em condições ambientais semelhantes, revelando que a absorção dos metais é regulada por mecanismos fisiológicos da planta e não somente por fatores físicos do ambiente.

No entanto, nem todos os metais se comportam dessa maneira, as diferentes concentrações de Cr, Ni, Mn, Fe, Cu e Zn nas raízes e folhas indicam que esses metais têm diferentes rotas de absorção e mecanismos de transporte na planta (Soares, 2006). Kankonem et al., 1997, apresentaram resultados que indicam que *Elodea canadensis* acumula mais Cr nas folhas do que nas raízes, e que Zn é um metal móvel, apresentando a mesma concentração em diferentes partes da planta.

Por apresentarem grande capacidade de remover metais pesados da água através de processos de absorção e bioacumulação, estudos e experimentos envolvendo absorção de metais em macrófitas aquáticas são bastante promissores para servirem como alternativa de tratamento de efluentes.

2.4. Utilização de macrófitas aquáticas como alternativa para despoluição ambiental

Tendo em vista que o tratamento e a descontaminação de efluentes são realizados por diversos métodos bastante dispendiosos, cada vez mais é dada preferência por métodos biorremediação. Dentro desse contexto, uma alternativa de tratamento é a fitorremediação, que segundo Santos (2008), é capaz de empregar sistemas vegetais fotossintetizantes e sua microbiota com o fim de desintoxicar águas degradadas ou poluídas. Segundo o mesmo autor, as substâncias alvos da fitorremediação incluem metais (Pb, Zn, Cu, Ni, Hg, Se), compostos inorgânicos (NO_3^- , NO_4^+ , PO_4^{3-}), elementos químicos radioativos (U, Cs, Sr), hidrocarbonetos derivados de petróleo, inseticidas e herbicidas, explosivos, solventes clorados, resíduos orgânicos industriais, entre outros.

Segundo Soares (2006), existem diferentes processos tecnológicos de fitorremediação, que podem ser aplicados de acordo com as características inerentes a cada ambiente e tipo de poluente. A fitorremediação é uma tecnologia que pode ser usada para

tratamento e descontaminação de ambientes por poluentes orgânicos e inorgânicos (Soares, 2006).

Diversos projetos de biorremediação utilizam a fitorremediação como passo final para o polimento da matriz contaminada, porém em casos onde há concentrações menores, essa técnica pode ser empregada como única etapa e ser uma estratégia economicamente viável e eficaz. A maioria das pesquisas voltadas a fitorremediação foi realizada em laboratórios sob condições controladas e por curtos períodos de tempo. Pesquisas em larga escala e de longa duração se fazem necessárias para um melhor entendimento dos potenciais da fitorremediação (Sussarla et al., 2002).

Segundo Barreto (2011), os mecanismos pelos quais as plantas podem remediar compostos tóxicos são: fitoacumulação ou fitoextração, fitodegradação ou fitotransformação, fitoestabilização, fitoestimulação, fitovolatilização, rizodegradação e rizofiltração; cada um deles dependendo do grupo dos contaminantes, capacidade das plantas e outros fatores condicionantes.

A fitoextração ou fitoacumulação é a remoção de um contaminante do solo, água subterrânea ou superficial pelas plantas. Ocorre quando o contaminante capturado é translocado para raízes, caules, folhas e outras partes, resultando em acumulação na planta (USEPA, 2000; ITRC, 2001). A fitodegradação ou fitotransformação é a quebra de contaminantes (principalmente orgânicos) capturados através de processos metabólicos, ou externamente à planta, através do efeito de compostos (enzimas e co-fatores enzimáticos) produzidos e excretados pelas plantas. Os principais mecanismos envolvidos nesse processo são a captura e metabolismo vegetal, e os subprodutos gerados pela degradação na planta são armazenados em vacúolos ou incorporados ao tecido vegetal (USEPA, 2000; ITRC, 2001). A fitoestabilização é definida como imobilização de um contaminante no solo através de absorção e acumulação, adsorção ou precipitação na zona de raízes. Visa o uso de plantas para impedir migração do contaminante pelo vento, água, erosão, vazamento ou dispersão do solo (USEPA, 2000). A rizodegradação é definida como quebra de contaminantes orgânicos no solo através de atividade microbiana que é aumentada pela presença da zona de raízes (USEPA, 2000). Na fitovolatilização, durante a transpiração das plantas, há conversão do contaminante (orgânico ou inorgânico solúvel) em formas voláteis, ocorrendo assim sua remoção do solo ou água (USEPA, 2000; ITCR, 2001). A rizofiltração (também conhecida como sistemas hidropônicos) é uma técnica que consiste

em conduzir a água contaminada por leitos artificiais plantados com espécies específicas. Nesses sistemas ocorre a absorção, adsorção ou precipitação nas raízes de contaminantes que estão solubilizados na rizosfera, por processos bióticos ou abióticos (USEPA, 2000; ITRC,2001).

Segundo Susarla et al. (2002), as plantas promovem a remediação de vários compostos tóxicos em áreas contaminadas através de alguns processos:

- Modificação de propriedades do meio contaminado;
- Liberação de exudatos radiculares, aumentando as concentrações de carbono orgânico;
- Aumento da aeração por liberar oxigênio diretamente na zona de raízes, bem como aumento da porosidade das camadas superiores dos solos;
- Interceptação e retardo do movimento dos poluentes;
- Transformações enzimáticas co-metabólicas entre plantas e microorganismos;
- Redução da migração lateral e vertical de poluentes para a água.

Já os fatores que afetam a captura e distribuição dos poluentes nas plantas são, segundo Susarla et al (2002), Dhir et al (2009) e Rai (2009):

- 1) Propriedades químicas e físicas do composto (ex. solubilidade em água, pressão de vapor, peso molecular, especiação química, coeficiente de repartição óleo-água – K_{ow});
- 2) Características ambientais (ex. temperatura, pH, teor de matéria orgânica, potencial REDOX, salinidade e umidade do solo);
- 3) Características das plantas (ex. espécies e taxas de transpiração).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Descrição da área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido a partir das coletas de amostras líquidas da Estação de Recuperação da Qualidade da Água da UFRGS (ERQA). A ERQA possui como objetivo contribuir com pesquisas de novas tecnologias de tratamento de resíduos líquidos, domésticos e industriais da UFRGS e vilas adjacentes.

A ERQA está localizada no Campus do Vale da UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Conforme o Diagnóstico Ambiental de Porto Alegre (Hasenack et al., 2008), a paisagem do Campus do Vale se divide em blocos de construção, mata nativa, vegetação arbustiva e campo manejado. Segundo W. Köppen, o clima de Porto Alegre é classificado como sendo sub-tropical úmido (Cfa), apresentando no mês mais quente valores de temperaturas médias superiores a 22°C e chuvas bem distribuídas ao longo do ano. A temperatura média anual encontra-se numa faixa entre 18°C e 20°C e a precipitação média anual é em torno de 1500 mm (Nimer, 1990).

A área conta com formações arbustivo-arbóreas e capoeiras (com presença de *Eucalyptus* e *Pinus*), próximo às áreas onde a paisagem natural foi sensivelmente modificada pelo homem (Mohr, 1995). Entre os tipos de macrófitas presentes na área estão: *Panicum sp.*, *Cyperus sp.*, *Eichhornia azurea*, *Polygonum sp.*, entre outras (Skrabe et AL., 2002).

Em relação à hidrografia, há a presença da represa Mãe D'água (localizada na divisa entre Porto Alegre e Viamão), que por sua vez deságua no arroio Dilúvio, a mais importante bacia hidrográfica de Porto Alegre, que corta a cidade no sentido leste-oeste e é por onde escoam as águas de uma área de 83,74 km² densamente habitada (Menegat et al., 1999). A represa Mãe D'Água foi construída em 1963 pelo DNOS (Departamento Nacional de Obras e Saneamento) e tinha como objetivo abastecer os modelos de estudo de pesquisa do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) como também irrigar as culturas experimentais da Faculdade de Agronomia (Rangel, 2002). Porém com a expansão da região metropolitana de Porto Alegre, a área sofreu um acelerado processo de ocupação (Meucci, 1978) fazendo com que os objetivos da represa fossem descartados. Atualmente, a represa recebe o esgoto proveniente das atividades do Campus do Vale da UFRGS, depois de serem encaminhados a um tanque de aeração, na ERQA (Freitas, 2005).

Para a realização do presente estudo, o efluente foi obtido da ERQA, e as macrófitas foram coletadas próximo ao prédio do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS (LTM). A **Figura 1** ilustra a localização da ERQA e o local de coleta das macrófitas.



Figura 1 - Principais pontos da área de estudo. **Fonte:** Adaptado de Google Earth (2019).

3.2. Caracterização do efluente da ERQA

A composição das águas residuárias das atividades de ensino e administração geral do Campus do Vale da UFRGS possui suas características físicas, químicas e biológicas semelhantes às dos esgotos domésticos; no entanto, as atividades de pesquisas que envolvem serviços de laboratórios, acrescidas às aulas práticas realizadas, especialmente desenvolvidas na faculdade de Química, bem como os efluentes dos restaurantes universitários e sanitários, influenciam nas características dos esgotos (Monteggia, 1980). No que se refere ao conteúdo químico dos sedimentos de fundo da represa Mãe D'água, que recebe os efluentes da ERQA, Machado & Sacknies (2004) observaram que Pb, Cu e Zn apresentaram valores acima do limite de efeito baixo, sugerindo um possível efeito potencial para afetar os muitos usos da água a jusante. A **Figura 2** ilustra as instalações da ERQA no Campus do Vale.



Figura 2 - Lagoa de decantação presente na ERQA. **Fonte:** Bauer, L. (2019).

Para avaliar a qualidade ambiental dos efluentes que passam pela ERQA foram realizadas coletas desses efluentes e, posteriormente, a análise de alguns parâmetros: turbidez, condutividade, pH, cor, fósforo total, nitrogênio total e metais, de acordo com os valores estabelecidos na legislação ambiental vigente

A resolução CONSEMA 355/ 2017 estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, de qualquer fonte poluidora, em corpos receptores. Alguns dos parâmetros com padrões descritos nessa resolução estão presentes na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Padrões de lançamento de efluentes segundo CONSEMA 355 de 2017.

Parâmetros	Padrão de emissão
*Cádmio total	0,1 mg/L
*Cobre total	0,5 mg/L
Cor	não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor
*Cromo hexavalente	0,1 mg/L
*Cromo total	0,5 mg/L
*Chumbo total	0,2 mg/L
pH	Entre 6,0 e 9,0
Temperatura	40°C
Zinco total	2,0 mg/L

Fonte: Adaptado de CONSEMA 355/2017.

3.2.1 Métodos analíticos para quantificação de metais

As amostras de efluente utilizadas neste estudo foram encaminhadas ao Laboratório de Absorção Atômica, localizado no Centro de Ecologia da UFRGS, para análise dos metais (cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco) via técnica de absorção atômica de chama.

Após a coleta, foram adicionados 5 mL de HNO₃ (ácido nítrico) concentrado p.a. para cada 95 mL de amostra, para preservação das mesmas. As amostras foram processadas conforme normas do Standard Methods.

O teor de metais contidos numa amostra, dado pela técnica analítica de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), pode ser obtidos na forma de conteúdo de metais totais (MT) e de metais dissolvidos (MD). Para análise de metais dissolvidos, as amostras necessitam ser filtradas imediatamente após a coleta, e caso não seja possível filtrá-las dessa maneira, elas devem permanecer sem preservação e refrigeradas a 4°C até a sua filtração, que não deverá exceder a 24 horas da coleta da amostra. Experimentalmente foram transferidos 25 mL de amostra de efluente para um balcão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com HNO₃ 5%.

Para a quantificação de metais totais, a filtração não é necessária, somente a preservação. As amostras são submetidas a um processo de digestão em ácido nítrico em sistema aberto com aquecimento e redução de volume de amostra (evaporação). O procedimento consiste em transferir 100 mL da amostra para um copo de béquer com 250 mL. Após esse procedimento adicionar 5 mL de ácido nítrico concentrado, cobrir o copo com um vidro de relógio provido de apoios, e executar um lento aquecimento em chapa de aquecimento até que a amostra tenha o menor volume possível (10 a 20 mL). Continuar esse procedimento até obter uma solução límpida, após essa etapa deve-se resfriar, filtrar e transferir a amostra para um balão volumétrico de 100mL. A confecção da solução branco, que também é submetida a digestão, é realizada com a introdução de todos os reagentes utilizados nas preparações das amostras com exceção do efluente, que deverá ser substituído por água mili-Q em igual volume ao que seria o efluente. A utilidade da solução-branco é quantificar os efeitos da matriz (solvente, interferentes, modificadores), para poder considerá-los no momento de calcular o teor de metal.

Após a preparação das amostras elas são encaminhadas à análise em um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, Atomic Absorption Spectrometer modelo 3300). Inicialmente realiza-se a instalação da lâmpada do metal a ser analisado, e após o aquecimento da mesma, realiza-se a calibração do equipamento. Para a preparação da curva de calibração, antes da análise de cada metal, são utilizadas soluções intermediárias e soluções padrões dos respectivos metais a serem analisados. Cada um dos metais possui sua própria curva que é monitorada em termos de eficiência pelo valor do

parâmetro estatístico r^2 , quanto mais próximo de 1 for o valor desse parâmetro, mais eficiente é a curva.

3.3. A espécie de macrófita *Typha domingensis*

A planta utilizada neste estudo é *Typha domingensis*, mais popularmente conhecida como taboa. Segundo Silva (2014), a taboa é uma macrófita emergente que cresce nas margens de lagoas e represas, sendo muito frequente em banhados e áreas alagadas, com ocorrência em toda a América tropical e subtropical, sendo considerada a planta aquática emersa mais representativa no Brasil (Hoene, 1948) e no mundo (Mitch, 2000). Entre suas muitas utilidades estão o aproveitamento das folhas para elaborar esteiras, cestos e outros utensílios; utilização das espigas marrons para enchimento de almofadas; utilização do caule, rico em amido, para produzir polvilho comestível; e utilização da espécie como bioindicador da qualidade de ecossistemas (POTT et al., 1994; POTT 2000).

Segundo Reitz (1984), *T. domingensis* pertence à família botânica Typhaceae, que engloba um único gênero *Typha*. Os caules são eretos, cilíndricos, simples, maciços na base, e geralmente submersos, já as folhas são lineares e alongadas, dísticas, coriáceas e levemente tortas. Em geral essa macrófita possui de 1,10 a 2,5 metros de altura, com folhas que sobrepassam, igualam ou não alcançam a inflorescência. As plantas florescem e frutificam de julho a fevereiro (REITZ, 1984). A inflorescência pode apresentar-se em espiga contínua ou interrompida de coloração escura (Cordazza & Speeliger, 1988). O desenvolvimento da espécie depende principalmente da expansão de rizomas no sedimento e dos novos rametes, o balanço entre a mortalidade e recrutamento determina a expansão ou declínio desta população (Grace, 1988). A **Figura 3** ilustra as características da espécie em estudo.

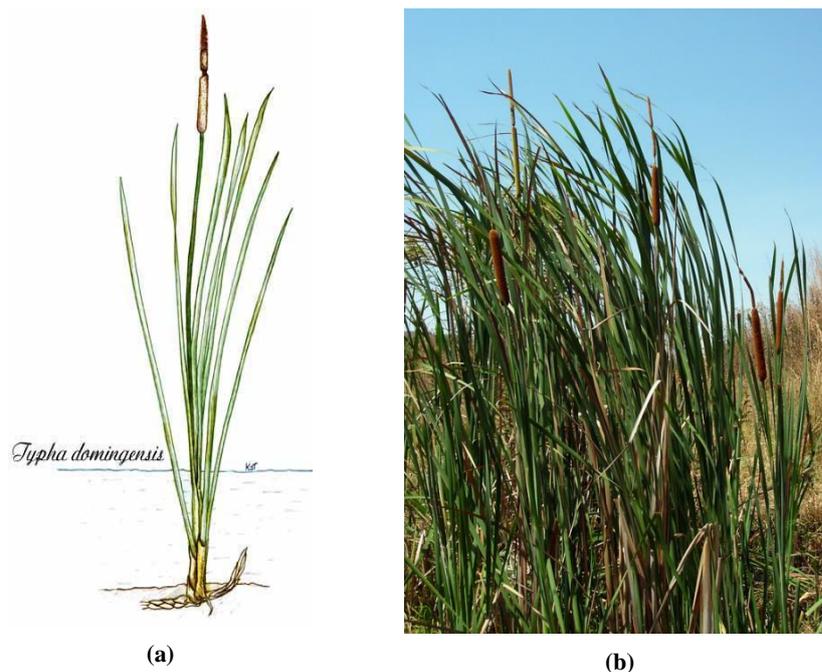


Figura 3 - Representação em desenho da raiz, base e ápice da macrófita *Typha domingensis* (a); ilustração da macrófita em fotografia (b). **Fonte:** UFSCAR (2019) e West African Plants (2019).

A espécie *T. domingensis* possui uma série de características que a qualificam como sendo de elevado potencial para a fitorremediação, tais como a tolerância a ambientes impactados, crescimento vegetativo rápido e alta produção de biomassa. Modificações na estrutura anatômica de suas raízes e folhas (orgãos mais sujeitos às alterações ambientais) a classificam como espécie bioindicadora. (FREITAS, 2007)

Estudos de áreas contaminadas por metais pesados e da capacidade de fitorremediação de *T. domingensis* tem sido abordado com frequência. Abdel- Ghani, Hegazy e El-Chaghaby (2009) e Hegazi, Abbdel-Gahni e El-chaghaby (2011), mostraram indivíduos de *T. domingensis* que vivem em águas contaminadas por rejeitos industriais e agrícolas têm a habilidade de remover metais (como ferro, zinco, chumbo e alumínio), bem como a capacidade de acumular esses metais em seus tecidos.

3.4. Delineamento amostral

As macrófitas utilizadas neste estudo foram mergulhadas em tanques contendo efluente da ERQA por 27 dias, sendo a cada 9 dias uma nova coleta na ERQA para troca completa do efluente nos tanques. A estrutura mesocosmos para os experimentos está

localizada no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS, e é composta de um reservatório para o efluente, que por sua vez é direcionado para 6 tanques (3 contendo só o efluente, e 3 contendo o efluente e as macrófitas, tratamento em triplicata). A estrutura onde foram realizados os experimentos pode ser observada nas **Figura 4** e **Figura 5**.

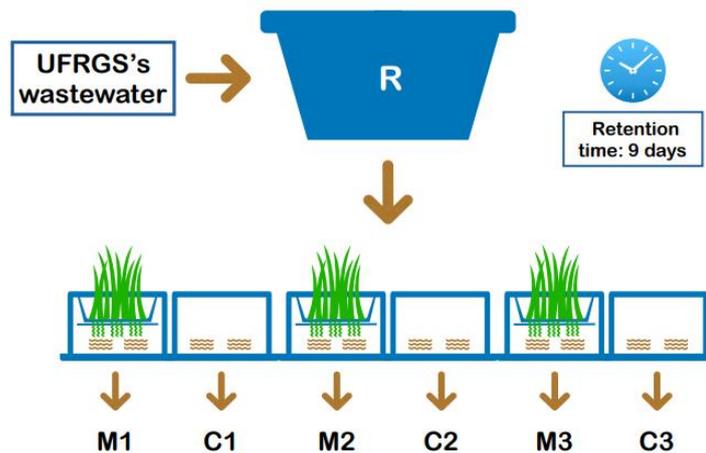


Figura 4- Esquema de funcionamento da estrutura de análises com as macrófitas. Sendo M1, M2 e M3 os tanques com as macrófitas, e C1, C2 e C3 os tanques com efluente para controle.

Fonte: Bauer, L. (2019).



Figura 5- Visão geral da estrutura para as análises. **Fonte:** Bauer, L. (2019).

Foram coletadas 3 plantas do primeiro tanque (tanque A), 1 planta do segundo tanque (tanque B), e 2 plantas do terceiro tanque (tanque C), totalizando 6 plantas coletadas (**Tabela 6**). Após coleta, cada planta foi cortada e separada em raiz, base e ápice (parte foliar), totalizando 18 amostras. A **Figura 6 (a)** e **(b)** apresenta o acondicionamento das

macrófitas na estrutura de mesocosmos e a identificação das amostras.

Tabela 6 - Identificação das amostras coletadas.

Tanque	Identificação das plantas coletadas
A	1
	2
	3
B	4
C	5
	6



Figura 6 -Acondicionamento das macrófitas dentro dos tanques na estrutura em mesocosmos (a), e após coleta, amostras cortadas e identificadas (b). **Fonte:** Própria (2019).

Após o procedimento de corte e identificação, as amostras de raiz, base e ápice de cada planta foram acondicionadas em sacos de papel (devidamente identificados com o número da planta) para que pudessem ser destinadas ao forno, onde permaneceram a 60° C por 96 horas, para serem desidratadas. A **Figura 7** (a) e (b) ilustram os procedimentos descritos anteriormente, realizados no laboratório de saneamento do Instituto de Pesquisas Hidráulicas.



(a)

(b)

Figura 7 - Amostras de raiz, base e ápice da macrófita no interior do saco de papel (a), sacos identificados dentro do forno (b). **Fonte:** Própria (2019).

Após serem desidratadas no forno, as amostras foram colocadas uma a uma em um moinho de facas do tipo Willey (modelo MA 048, Marconi) para serem trituradas. Após trituradas, cada amostra de raiz, base e ápice foi acondicionada separadamente em sacos plásticos (devidamente identificados) para que pudessem ser novamente secas (para retirar toda a massa líquida ainda presente do material) em forno, por 24 horas. As figuras **Figura 8 (a)** e **(b)** ilustram essa etapa de preparo das amostras, realizada no laboratório de Bioindicação Vegetal do Instituto de Biociência da UFRGS.

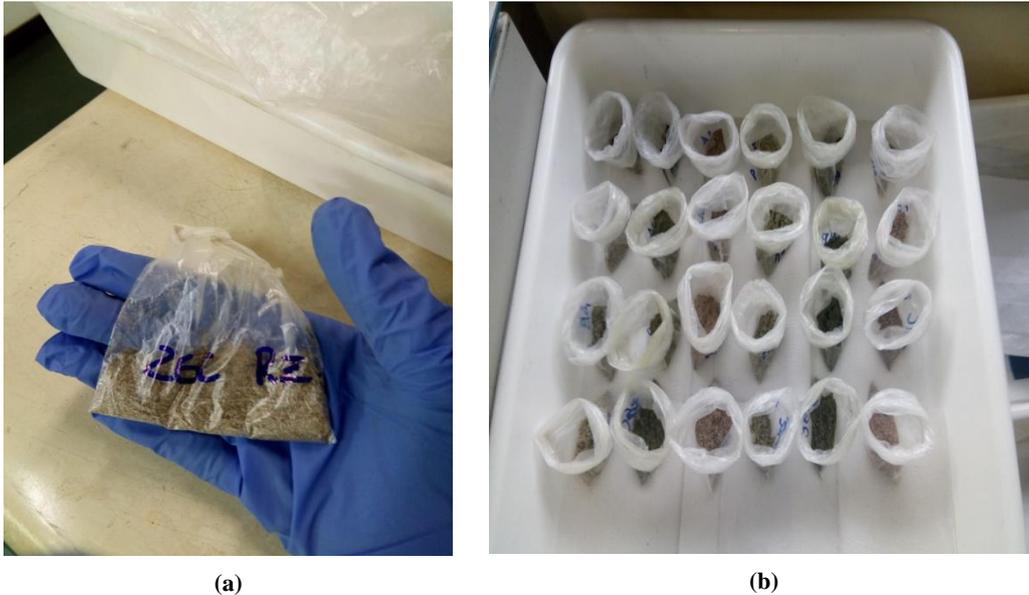


Figura 8 – Amostra moída e identificada, acondicionada dentro de um saco plástico (a), amostras de raiz, base e ápice depois de serem secas novamente no forno (b). **Fonte:** Própria (2019).

A próxima etapa foi o processo de pesagem das amostras. Para isto, as amostras foram antecipadamente secas em estufa (marca HERAEUS) a $40^{\circ}\text{C} (\pm 5^{\circ}\text{C})$ durante 4 dias até a completa desidratação. Após procedeu-se a pesagem por adição propriamente dita, foram pesados aproximadamente 0,5000 g do material seco em uma balança analítica (marca Sartorius), as amostras foram colocadas sobre um papel retangular de 5cm de comprimento e 2 cm de largura, previamente tarado. Infelizmente algumas amostras não tinham quantidade o suficiente para se obter 0,5 g, então utilizou-se a massa que se tinha de amostra tendo o critério da massa pesada não ser inferior a 0,25 g. Após registrar cada massa, as amostras foram transferidas (e devidamente identificadas) em tubos de Teflon, para que pudessem serem submetidas ao processo de digestão. Após a transferência das amostras nos tubos, a lâmina de papel era novamente pesada para que se pudesse anotar o peso restante da amostra a ser desconsiderado. A **Figura 9** ilustra o modo como as amostras foram pesadas.



(a)



(b)

Figura 9 - Pesagem das amostras (a), acondicionamento das amostras em tubos de ensaio para digestão (b). **Fonte:** Própria (2019).

Segundo normas EPA 3052 de Ensaio químicos, as amostras sólidas (sedimentos, solos, tecidos vegetais e animais) necessitam de um tratamento preliminar para determinar metais totais por espectrofotometria de absorção/emissão atômica.

A aparelhagem necessária para a preparação das amostras incluiu:

- Digestor de amostras (marca CEM II MARS6);
- Tubos de teflon;
- Balões volumétricos (50 ml);
- Papel filtro faixa preta;
- Funis.

Os reagentes e soluções utilizados no procedimento de preparação das amostras foram:

- Água mili-Q;
- Ácido nítrico (HNO_3) p.a. (MERK);

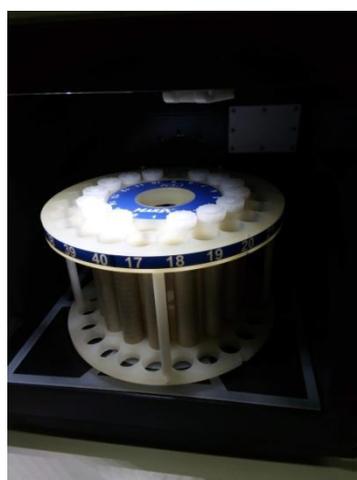
O procedimento para digestão de material orgânico (tecidos vegetais e animais) foi realizado no Laboratório de Absorção Atômica do Instituto de Biociências da UFRGS, e consiste em adicionar às amostras, acondicionadas nos tubos de teflon, 4 ml de H_2O destilada e 3 ml de HNO_3 concentrado. Fechar o tudo digestor com a amostra e a solução

ácida e inserir o tubo no digestor de amostras (marca CEM II MARS6), selecionar o arquivo de trabalho e iniciar a digestão.

Dentro do digestor, as amostras foram expostas a um aumento de temperatura, por 20 minutos. Após chegar aos 190°C, o forno permaneceu com essa temperatura constante por mais 20 minutos, e após essa etapa se iniciou o processo de resfriamento (com duração de 15 minutos). No final desse processo as amostras encontram-se digeridas, apresentando coloração amarelo esverdeado translúcido. Após a digestão, as amostras foram filtradas em papel filtro faixa preta, transferidas para balões volumétricos de 50 ml e diluídas com água mili Q. A **Figura 10 (a), (b), (c) e (d)**, ilustram o desenvolvimento do processo de digestão das amostras.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 10 - Adição de solução ácida nas amostras sólidas (a); amostras acondicionadas dentro do digestor (b); filtragem das amostras (c); amostras prontas para medição de metais (d). **Fonte:** Própria (2019).

Durante o procedimento de preparação de amostras deve ser confeccionada uma solução, chamada de branco. Esta solução deve ser produzida com todos os reagentes utilizados nas preparações das amostras com exceção das partes da planta (a própria amostra), que deverá ser submetida ao processo de digestão tal como as amostras, filtrada e completada ao volume de 50 mL em balão volumétrico de 50 mL com água mili Q. A utilidade desta solução “branco” é quantificar os efeitos da matriz, para poder considerá-los no momento de calcular o teor do metal. A matriz é por definição todas as espécies que utilizamos na preparação de uma amostra sem ser o analito, exemplificando: o solvente, os interferentes, os modificadores; enquanto o analito é a espécie a ser analisada.

3.5. Análise da concentração de metais com método de absorção atômica em chama

3.5.1. Absorção atômica em chama

De acordo com Krug, Nóbrega e Oliveira (2004), o princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Segundo os mesmos autores, a espectrometria de absorção atômica (AAS – do inglês Atomic Absorption Spectrometry) utiliza esse fenômeno para determinação quantitativa de metais, e outros elementos, em uma ampla variedade de amostras ambientais (águas, solos, sedimentos e plantas), como também de amostras de material biológico (tecidos e fluídos), amostras de alimentos, amostras geológicas, etc.

Segundo ANVISA (2010), a espectrometria de absorção atômica consiste, basicamente, de quatro técnicas: absorção atômica com chama (FAAS – do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry), geração de hidretos, geração de vapor frio e forno de grafite (ETAAS – do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry).

Os principais componentes de um espectrômetro incluem fonte de radiação, o sistema de atomização, o conjunto monocromador, um detector e um sistema de processamento de dados (**Figura 11**). Como fontes de luz utilizam-se lâmpadas de cátodo oco e lâmpadas de descarga sem eletrodo que emitem radiação intensa de mesmo comprimento de onda que a absorvida pelo elemento a ser determinado. O atomizador pode ser constituído de uma chama ou forno de grafite. O monocromador é responsável pela separação do comprimento de onda desejado (a radiação incide no monocromador por uma

fenda estreita; em seguida, é separada em seus diferentes comprimentos de onda em uma rede de difração e, posteriormente, direcionada ao detector). O detector geralmente é um fotomultiplicador, que transforma a energia luminosa em corrente elétrica, a qual é amplificada e, posteriormente, interpretada por um sistema de leitura. (ANVISA, 2010)

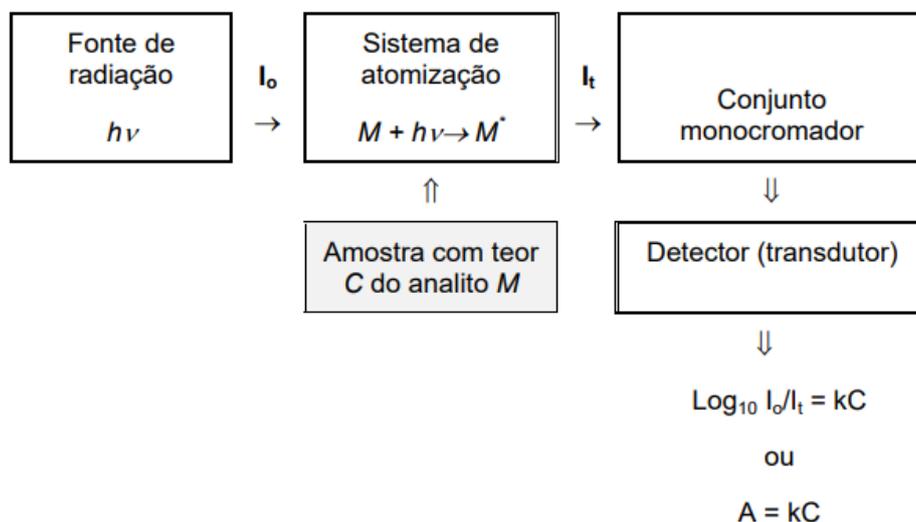


Figura 11 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica. **Fonte:** Krug, Nóbrega e Oliveira (2004).

Segundo Krug, Nóbrega e Oliveira (2004), em uma absorção atômica com chama (esquema representado na **Figura 12**), a função do nebulizador é formar um aerossol da solução aquosa que se deseja analisar. O aerossol é constituído por pequenas gotículas que entram numa câmara de nebulização, e chegam ao queimador arrastado pelos gases combustível e oxidante. Já a chama, conforme Krug, Nóbrega e Oliveira (2004), tem finalidade de transformar íons e moléculas em átomos no estado fundamental; e o tipo mais utilizado em ASS é a mistura de ar/acetileno (2100-2400 °C).

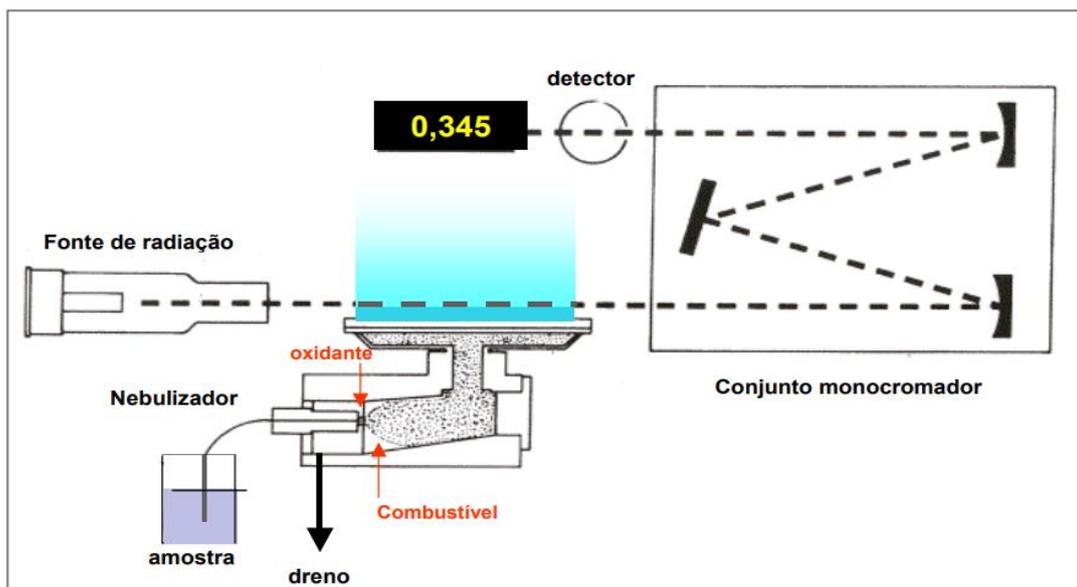


Figura 12 - Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama. **Fonte:** Krug, Nóbrega e Oliveira (2004).

Segundo ANVISA (2010), a mistura para chama de ar/acetileno é utilizada para elementos com temperaturas de atomização inferiores como Na, K, Mg, Cd, Zn, Cu, Mn, Co, entre outros.

3.5.2. Análise de concentração de metais nas macrófitas

Os metais que foram analisados nas amostras foram cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco. Após as amostras terem passado pelo processo de digestão, elas foram submetidas a análise de concentração de metais no espectrômetro de absorção de chama (marca Perkin Elmer, modelo 3300), e os resultados eram processados por um computador acoplado a esse equipamento (**Figura 13**), através do software da Perkin-Elmer.

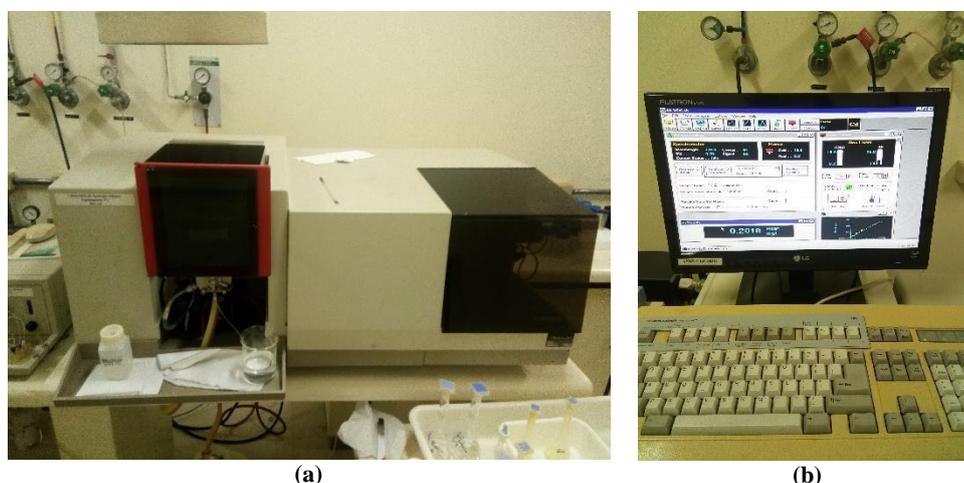


Figura 13 – Espectrômetro de absorção atômica com chama (a); computador que processa os resultados dados pelo espectrômetro (b). **Fonte:** Própria (2019).

Segundo ANVISA (2010), para utilização de espectrômetros de absorção atômica se faz necessário realizar determinações por comparação com soluções de referência contendo concentrações conhecidas do analito. As determinações podem ser efetuadas pelo *Método de calibração direta (Método I)* ou pelo *Método de adição padrão (Método II)*. (ANVISA, 2010)

No presente estudo adotou-se a utilização do Método I, no qual fez-se o uso de soluções de referência de cada elemento a ser determinado. Após instalar a lâmpada de cada metal a ser analisado e ligar o equipamento, espera-se 15 minutos para o aquecimento da mesma. A primeira solução a ser analisada é o branco do equipamento (solução de ácido nítrico 5%) e então inicia-se o procedimento de calibração. Cada metal possui sua própria curva de calibração, que são soluções de concentrações exatamente conhecidas (geralmente cinco soluções de concentrações diferentes confeccionadas a partir de uma solução padrão do metal). Nesse processo é necessário a introdução de cada solução de calibração, sempre da solução menos concentrada para a mais concentrada. Uma vez calibrado o equipamento, procede-se a leitura das amostras, sendo o branco a primeira solução a ser analisada antes das demais amostras. Assim como descrito na análise de metais das amostras de efluente, a curva de calibração de cada metal é monitorada em termos de eficiência pelo valor de r^2 . Quanto mais próximo de 1 for o valor deste parâmetro mais eficiente é a curva. A **Figura 14** ilustra o procedimento acima descrito.

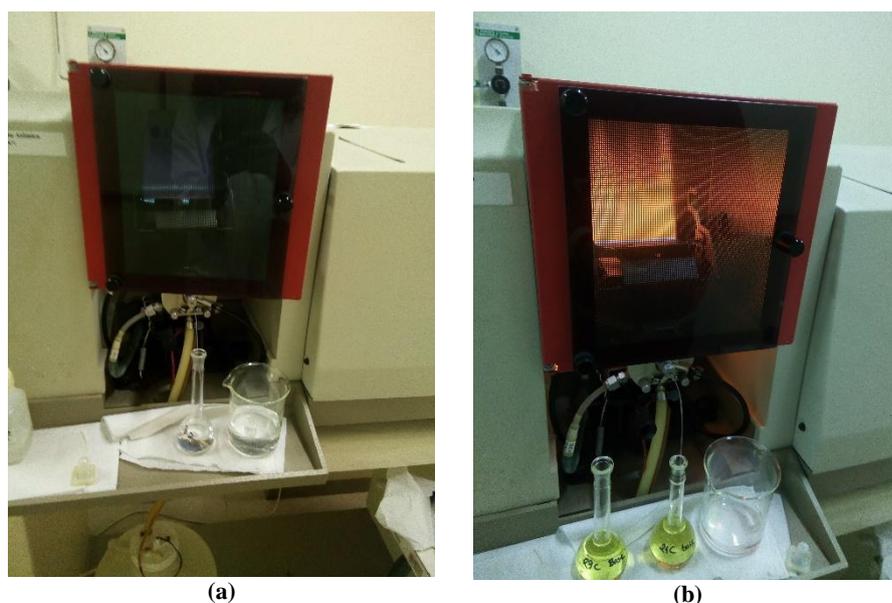


Figura 14 - Calibração do equipamento (a); leitura das amostras (b). **Fonte:** Própria (2019).

4. RESULTADOS

4.1. Concentração de metais nas macrófitas

O cálculo da concentração de metais em amostras sólidas é determinado pela seguinte expressão:

$$\text{Resultado de Medição} = \frac{(SM-B)*B.V*FD}{M} \quad (1)$$

Onde:

SM = sinal de medição da leitura;

B = sinal de medição da leitura da solução do branco;

B.V = balão volumétrico (50 ml);

F.D = fator de diluição da amostra, que é composto pela divisão do volume do balão volumétrico pelo volume de amostra, no caso de metais totais FD=1, pois o volume do balão era 50 mL e o volume de amostra é 50 mL;

M = massa (gramas);

A pesagem das 18 amostras secas e trituradas teve média de 0,497g e desvio padrão de 0,022. A **Tabela 7** apresenta o peso para cada uma das amostras.

Tabela 7 - Peso das amostras de macrófitas secas e trituradas analisadas neste estudo.

Amostra de plantas	Massa (g)
1 raiz	0,508
1 base	0,505
1 ápice	0,509
2 raiz	0,464
2 base	0,506
2 ápice	0,503
3 raiz	0,417
3 base	0,508
3 ápice	0,501
4 raiz	0,504
4 base	0,501
4 ápice	0,503
5 raiz	0,502
5 base	0,505
5 ápice	0,505
6 raiz	0,503
6 base	0,505
6 ápice	0,502

As análises de absorção realizadas apresentaram somente concentrações detectadas de zinco e cobre nas amostras de macrófitas. Os metais cádmio, cromo e chumbo não foram detectados, por apresentarem valores abaixo do limite de detecção do aparelho. Os valores de concentração de metais, calculados através da equação (1), para cada uma das amostras são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Concentração dos metais analisados nas amostras de macrófitas utilizadas neste estudo.

Amostras	Cobre	Zinco	Amostras	Cobre	Zinco	Amostras	Cobre	Zinco
Ápice	1	9,43	Base	1	9,06	Raiz	1	14,77
	2	10,82		2	11,42		2	15,6
	3	6,96		3	8,9		3	16,98
	4	13,51		4	13,03		4	14,34
	5	13,51		5	10,44		5	23,13
	6	10,77		6	12,13		6	15,20
Média	10,84	28,86	Média	10,83	38,48	Média	16,67	116,54
Desv	2,5	4,3	Desv	1,7	13,2	Desv	3,3	33,2
CV (%)	23,1	15,0	CV (%)	15,4	34,3	CV (%)	19,7	28,5

A **Figura 15**, a seguir, ilustra as concentrações de cobre observadas para as amostras de raiz, base e ápice de cada uma das plantas coletadas.

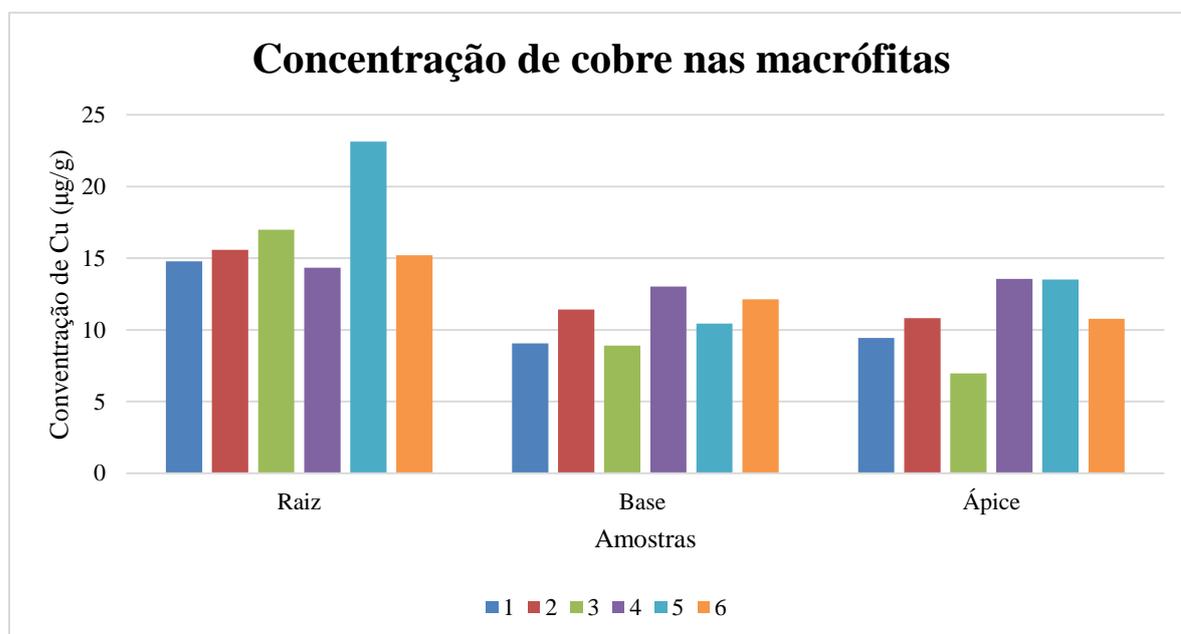


Figura 15 - Concentração de cobre nas amostras de raiz, base e ápice das plantas coletadas. **Fonte:** Própria.

Conforme ilustra a **Figura 15**, observa-se que as concentrações de cobre foram maiores nas amostras de raízes, com média de 16,67 $\mu\text{g/g}$, sendo a maior concentração em torno de 23,13 $\mu\text{g/g}$ (na amostra de raiz da planta 5 e a menor concentração em torno de 14,34 $\mu\text{g/g}$ (na amostra de raiz da planta 4). As médias das concentrações de cobre nas amostras de base e ápice apresentaram valores semelhantes, com média de 10,84 $\mu\text{g/g}$ nas amostras de ápice e 10,83 $\mu\text{g/g}$ nas amostras de base. A maior concentração de cobre nas amostras de base foi em torno de 13,03 $\mu\text{g/g}$ na planta 4, e a menor concentração de cobre foi observada na planta 3, com valor de aproximadamente 8,90 $\mu\text{g/g}$.

Tendo em vista os valores de concentrações de cobre usuais em vegetais (observados na **Tabela 3**), as concentrações de cobre observadas nas amostras de raízes, **Figura 16**, apresentaram em média valor pouco acima do limite inferior de toxicidade para plantas (20 $\mu\text{g/g}$), sendo a maior concentração de cobre na raiz da planta 5, que visivelmente ultrapassa o limite inferior de toxicidade.

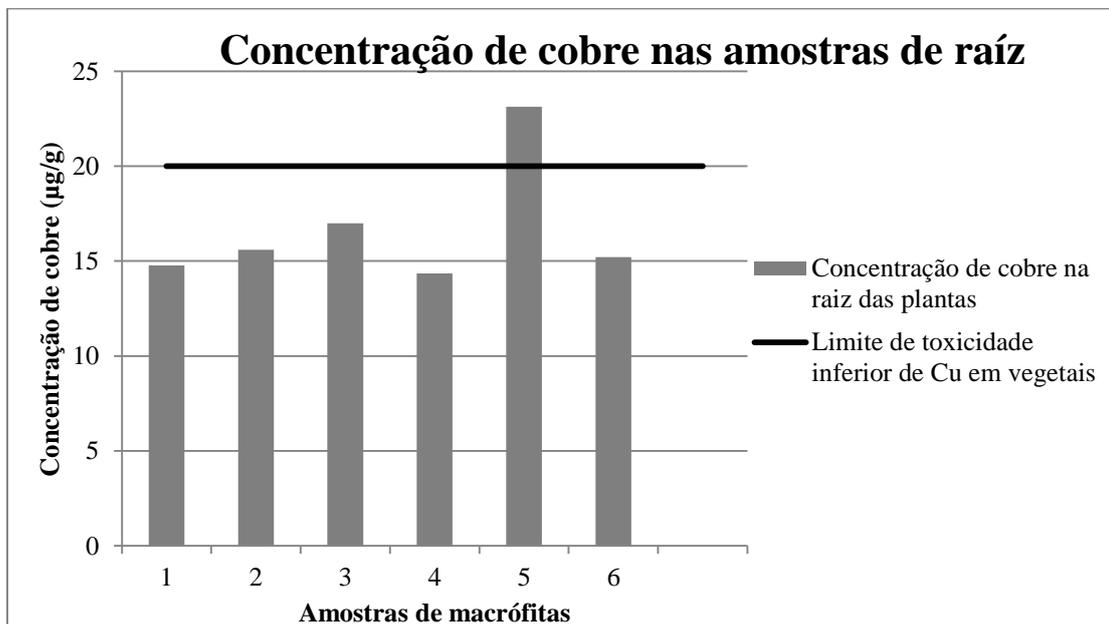


Figura 16 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de raiz das plantas coletadas com o limite de toxicidade de Cu em vegetais. **Fonte:** Própria.

Segundo a **Figura 17**, todas as amostras de base das plantas apresentaram concentrações de cobre abaixo do limite inferior de toxicidade de Cu em vegetais.

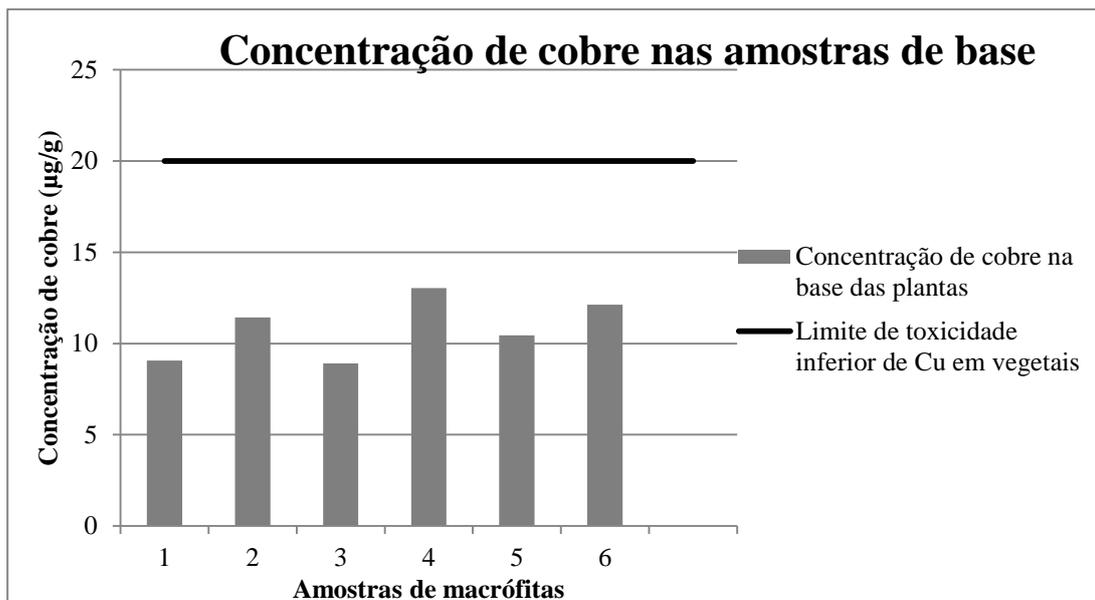


Figura 17 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de base das plantas coletadas com limite de toxicidade de Cu em vegetais. **Fonte:** Própria.

Conforme ilustra a **Figura 18**, as concentrações de cobre observadas nas amostras de ápice das plantas não ultrapassam o valor do limite de toxicidade inferior de Cu em vegetais.

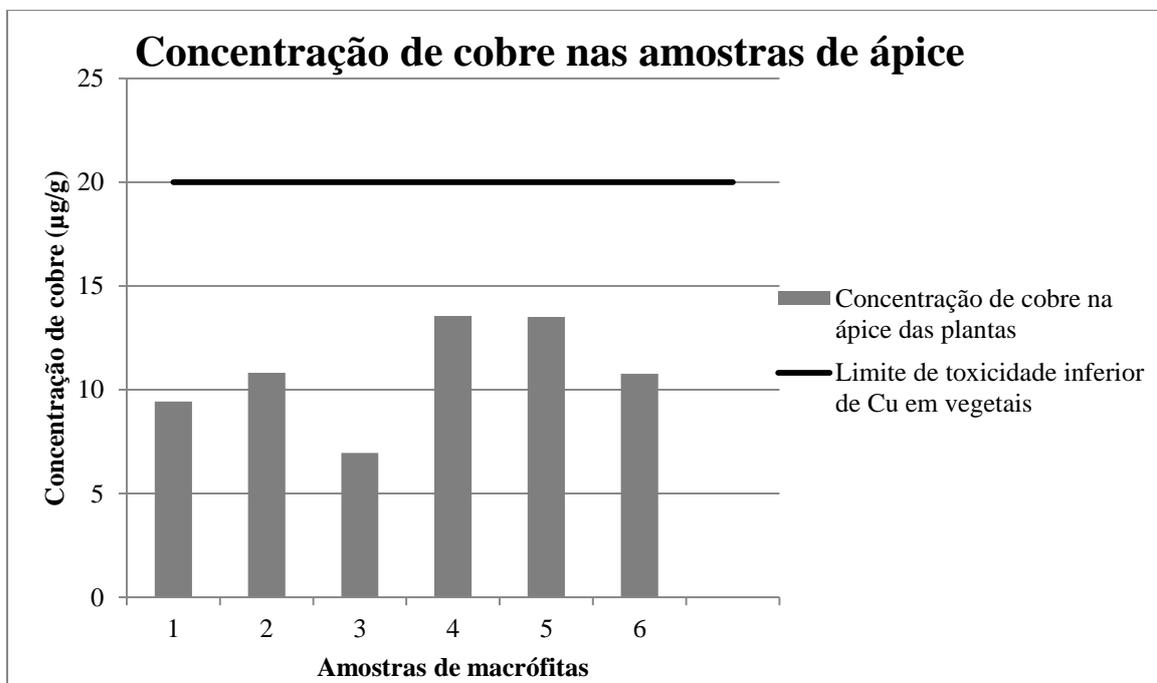


Figura 18 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de ápice das plantas coletadas com limite de toxicidade de Cu em vegetais. **Fonte:** Própria.

A **Figura 19** apresenta uma relação para as concentrações de zinco observadas nas amostras de raiz, base e ápice das plantas coletadas.

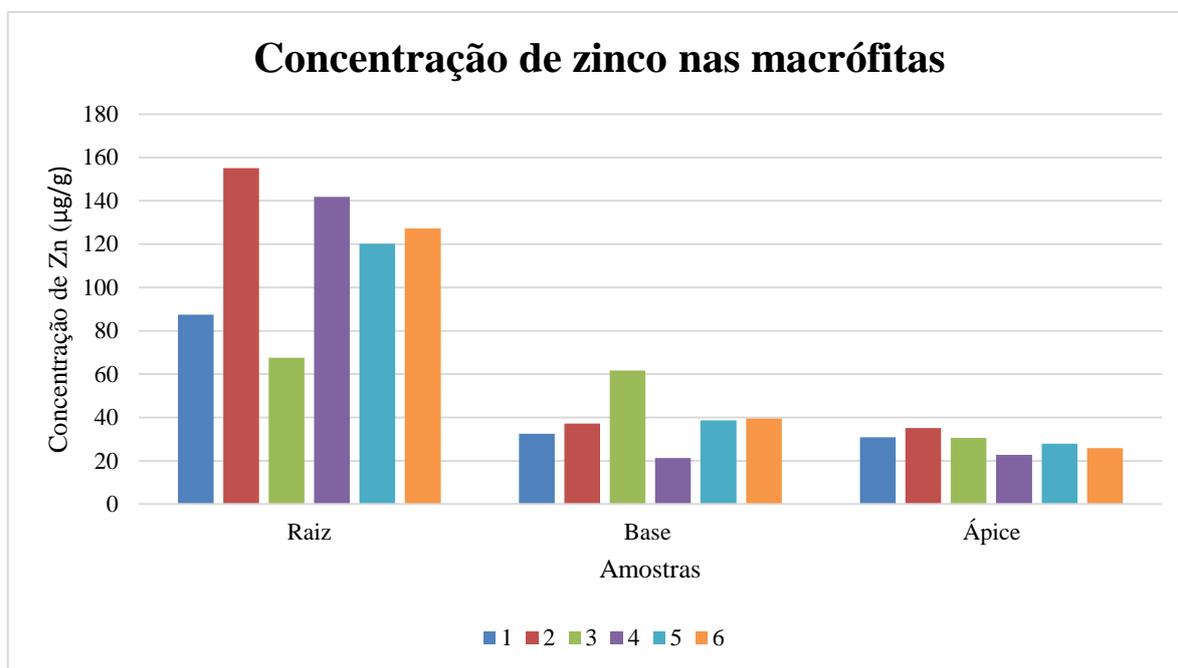


Figura 19 - Concentração de zinco nas amostras de raiz, base e ápice das plantas coletadas. **Fonte:** Própria.

Segundo a **Figura 19**, as maiores concentrações de zinco foram nas amostras de raiz, com média em torno de 116,54 µg/g, sendo a maior concentração de zinco em torno de 155,05 µg/g na amostra de raiz da planta 2, e a menor concentração de zinco em torno de 67,5 µg/g na amostra de raiz da planta 3. As segundas maiores concentrações de zinco foram observadas nas amostras de base das plantas, com média de 38,48 µg/g; sendo a maior concentração de zinco em torno de 61,70 µg/g na amostra de base da planta 3, e a menor concentração de zinco em torno de 21,33 µg/g na amostra de base da planta 4. As amostras de ápice apresentaram média de concentração de zinco de 28,86 µg/g; sendo 35,15 µg/g a maior concentração de zinco em amostras de ápice (encontrada na planta 2), e a menor concentração de zinco em amostras de ápice em torno de 22,75 µg/g (observada na planta 4).

A **Figura 20** apresenta a concentração de zinco observada nas amostras de raízes das plantas em comparação com o limite de toxicidade inferior de Zn em vegetais (**Tabela 3**). Observa-se que as plantas 2, 4, 5 e 6 encontram-se acima do limite inferior de toxicidade de Zinco em vegetais.

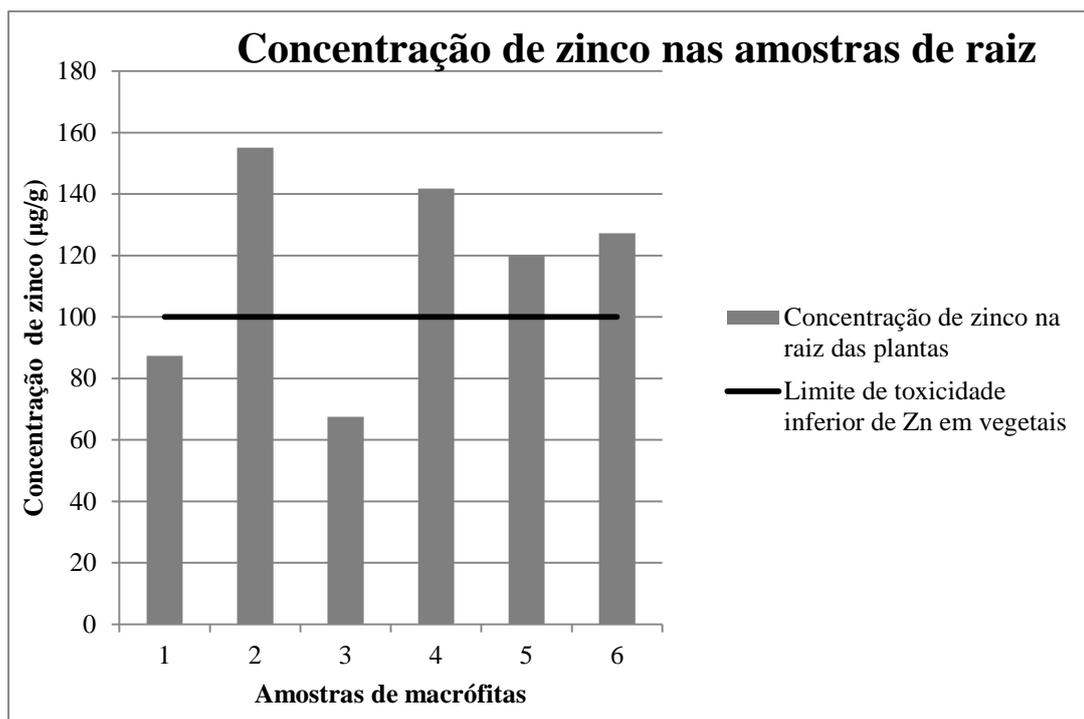


Figura 20 - Relação entre as concentrações de cobre nas amostras de raiz das plantas coletadas com limite de toxicidade de Zn em vegetais. **Fonte:** Própria.

A **Figura 21** apresenta a relação das concentrações de zinco observadas nas amostras de base das macrófitas com o limite de toxicidade inferior de Zinco em vegetais. Todas as amostras de base apresentaram concentrações dentro da faixa padrão de valores usuais de Zn observado em plantas.

A **Figura 22**, a seguir, apresenta a relação das concentrações de zinco nas amostras de ápice com o limite de toxicidade inferior de zinco em vegetais. Todas as amostras apresentaram valores de concentração dentro do faixa considerada usual de concentração de zinco em vegetais.

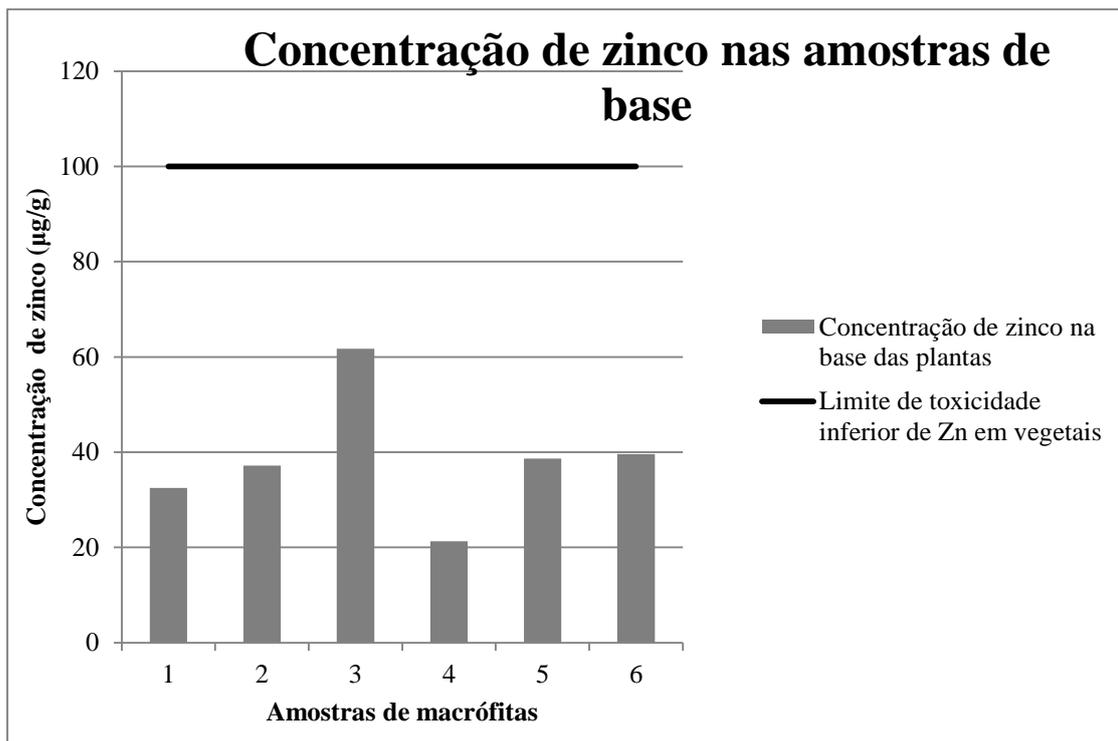


Figura 21 - Relação entre as concentrações de zinco nas amostras de base das plantas coletadas com limite de toxicidade de Zn em vegetais. **Fonte:** Própria.

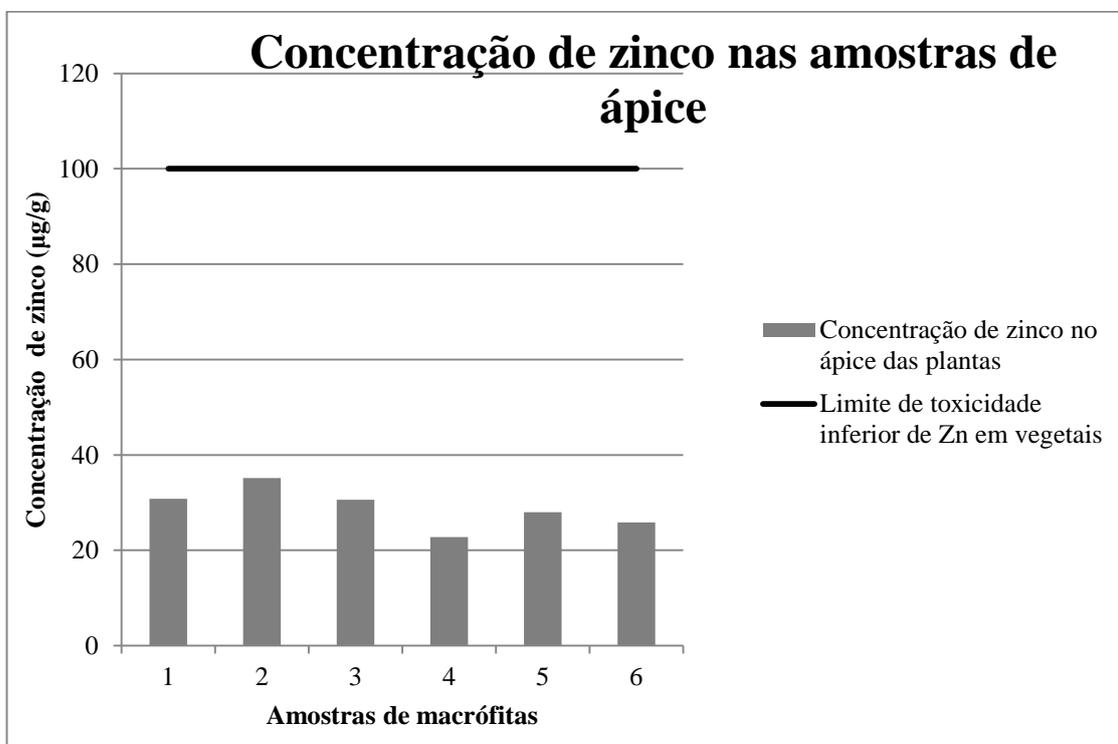


Figura 22 - Relação entre as concentrações de zinco nas amostras de ápice das plantas coletadas com limite de toxicidade de Zn em vegetais. **Fonte:** Própria.

4.2. Caracterização do efluente

Na caracterização do efluente foram analisados os seguintes parâmetros: metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn), nitrogênio total, fósforo total, pH, turbidez, condutividade elétrica e cor. Dentre todos os metais analisados, as amostras do efluente em estudo apresentaram somente concentrações de zinco (com média de 0,18 mg/L, e desvio padrão de 0,031), e essa concentração encontra-se dentro do limite padrão de lançamento de efluentes para esse metal (limite máximo de 5mg/L de Zn, conforme CONAMA 357/2005). Em relação as concentrações de cobre no efluente, não houve detecção desse elemento, mesmo ele havendo sido encontrado nas amostras de macrófitas, que pela ordem de valores de concentração (média em torno de 12,78µg/g de Cu), pode estar relacionado a quantidade usual de cobre encontrada em plantas (*Tabela 3*). Os metais cádmio, cromo e chumbo não apresentaram detecção de acordo com método utilizado.

Em relação aos demais parâmetros, as análises eram realizadas sempre no início (águas residuais brutas) e no final de cada experimento, ao total foram 3 experimentos, com 9 dias de retenção cada. Ao início do experimento foram feitas análises com o efluente bruto coletado da ERQA (Reservatório - R), e ao final dos 9 dias foram realizadas análise do efluente da caixa com as macrófitas (M) e do efluente na caixa de controle sem as macrófitas (C). A *Tabela 9* apresenta um resumo dos valores obtidos para estes parâmetros.

Tabela 9 - Parâmetros de caracterização do efluente da ERQA, UFRGS.

Tratamentos		pH	Condutividade elétrica (µS/cm)	Turbidez (NTU)	Cor	Nitrogênio Total (mg/L)	Fósforo Total (mg/L)
Experimento 1	R1	8,23	1052	101	88	91,50	5,04
	C1	8,07	772	33,66	81,33	48,46	5,12
	M1	7,3	723	25,66	82,33	52,64	5,14
Experimento 2	R2	8,15	1110	145	124	100,55	5,17
	C2	8,49	844,33	108	151,67	51,48	4,95
	M2	7,33	715	25,33	75,67	50,182	4,74
Experimento 3	R3	8,17	1127	177	165	97,85	5,74
	C3	8,22	906	85,66	98,66	67,55	5,26
	M3	7,42	888,33	60,66	80	63,367	5,48

Fonte: Bauer, L., 2019.

O parâmetro condutividade elétrica é uma medida da concentração total de sais dissolvidos presentes na água. Este parâmetro apresenta índices significativos de salinidade total, o que indiretamente sugere a origem e o grau de contaminação da água. As águas salobras, por exemplo, apresentam elevada condutividade e não são apropriadas para

consumo humano, já as águas de baixo valor de condutividade, menores que 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicam que podem ser potáveis por apresentarem concentrações baixas de sais dissolvidos (CETESB, 2009). As análises com o efluente bruto apontaram condutividade média na ordem de 1096,33 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Após passar pelos 9 dias de retenção, os valores médios de condutividade no efluentes da caixa de controle e no efluente que passou pelo tratamento com as macrófitas foram de 840,78 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 775,44 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente.

O parâmetro cor, segundo Portal Tratamento de Água (2019), pode resultar de diversas causas, entre elas a existência, na água, de substâncias em solução. Outras causas estão relacionadas a presença de ferro ou manganês, pela decomposição da matéria orgânica da água (principalmente vegetais), pelas algas ou pela introdução de esgotos industriais e domésticos. As análises de cor realizadas com o efluente bruto apontaram intensidade de cor media na ordem de 125,67 uH. Já as análises do efluente na caixa de controle e no efluente depois do tratamento com as macrófitas apresentaram médias de 110,55 uH e 79,33 uH, respectivamente.

Segundo CETESB (2009), pode-se definir turbidez como grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (essa redução dá-se por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos, tais como algas e bactérias, plâncton em geral etc. Altos níveis desse parâmetro acarretam na redução da fotossíntese da vegetação e, por consequência, propicia a redução da produção de peixes (CETESB, 2009). O efluente bruto em estudo apontou turbidez média em torno de 141 NTU. E os valores médios de turbidez do efluente na caixa de controle e depois do tratamento com as macrófitas foram, respectivamente, 48,22 NTU e 37,22 NTU.

Segundo o Portal Tratamento de Água (2019), o pH da água depende da sua origem e características naturais, mas pode ser alterado pela introdução de resíduos; pH baixo torna a água corrosiva e pH elevado faz a água formar incrustações nas tubulações e também há tendência de precipitação química de metais pesados. Os valores de pH para o efluente bruto, para o efluente na caixa de controle e para o efluente que passou pelo tratamento com as macrófitas foram respectivamente, 8,2, 8,26 e 7,35. Todos os valores encontram-se dentro dos limites permitidos legalmente, conforme CONSEMA 355, 2017.

A presença de nitrogênio e fósforo na água é fundamental para o crescimento de algas, porém em excesso podem causar eutrofização. Suas principais fontes são: esgotos domésticos e industriais, fertilizantes, detergentes, excrementos de animais, entre outros (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2019). As concentrações de nitrogênio no efluente bruto, no efluente de controle e no efluente que passou pelo tratamento foram, respectivamente, 96,63 mg/L, 55,83 mg/L e 55,4 mg/L. As concentrações de fósforo no efluente bruto, no efluente de controle e no efluente que passou pelas macrófitas foram, respectivamente, 5,32 mg/L, 5,11 mg/L e 5,12 mg/L.

Em geral, comparando o início e o fim de cada experimento, todos os parâmetros do efluente apresentaram redução em seus valores. Apenas o pH apresentou valores dentro da faixa limite para lançamento de efluentes, sugeridos pela CONSEMA 355/2017. Apesar dos demais parâmetros terem apresentado valores altos em relação aos padrões exigidos legalmente para lançamento de efluentes, pode-se inferir que houve uma ligeira melhora na qualidade do efluente após ele ter passado pelo tratamento com as macrófitas.

4.3. Fator de bioconcentração e análise comparativa da literatura

O fator de bioconcentração (BCF, bioconcentration fator) em estado de equilíbrio estacionário, é o quociente entre a concentração no organismo e a concentração no meio, assim o valor numérico do BCF (dado pela expressão a seguir) indica o grau de partição do poluente entre o organismo e o meio (Paraíba et al., 2006).

$$BCF = \frac{\text{Concentração do poluente na planta}}{\text{Concentração do poluente no meio}} \quad (2)$$

Sendo,

BCF: fator de bioconcentração (expresso em L/g);

Concentração do poluente na planta: concentração média do metal presente nas macrófitas, expressa em µg/g;

Concentração do poluente no meio: concentração média do metal presente no efluente, expressa em µg/L.

Quanto maior o valor de BFC, maior o grau de fitoacumulação. Em relação a absorção de metais, Beker (1981) classifica as plantas em:

- a) Excludentes: cuja concentração é mantida em nível constante até que se atinja um valor crítico no meio onde está inserida a planta, no qual esse mecanismo é quebrado, resultando na não restrição ao transporte dos metais);
- b) Acumuladoras: onde há acumulação de metais nas partes da planta em baixo ou alto nível de metais no meio.

Um $BCF > 1$ indica que a planta é uma acumuladora, já um $BCF < 1$ indica que a planta é uma excludente (BAKER, 1981). No presente estudo, o fator BCF só pôde ser calculado para zinco, por ser o único metal que apontou concentração no efluente. O resultado do fator BCF para concentrações médias de zinco nas amostras de raiz, base e ápice foram, respectivamente, 0,65 L/g, 0,21 L/g e 0,16 L/g. Todos os valores de BCF calculados classificam a macrófita *Typha domingensis*, nesse estudo, como excludente. A importância dessa classificação salienta que a espécie é resistente a altas concentrações e tende a mantê-las na parte das raízes. Verificou-se que o maior grau de fitoacumulação teve a seguinte ordem: raízes > base > ápice.

Alguns estudos de bioacumulação de metais utilizando a *Typha domingensis* indicam resultados semelhantes aos observados no presente estudo. No experimento de A. K. Hegazy et al., realizado em 2009 na cidade El- Sadat (Egito), foram avaliados a captação e acúmulo de poluentes metálicos em diferentes partes da *T. domingensis* presentes em lagoas residuais industriais. Os metais analisados foram Al, Fe, Zn e Pb. Em relação ao zinco, o fator BCF apresentou valores maiores para as raízes (em torno de 30,37 L/kg) e valores menores para a parte aérea da macrófitas (em torno de 3,61 L/kg).

No estudo de ZOCCHÉ, J.J. et al., 2010, foi realizada uma investigação da concentração de zinco e manganês nos efluentes do beneficiamento de carvão e em amostras de sedimento, água e raízes, caules e folhas da *Typha domingensis Pers.* As amostras foram coletadas no Lavrador da Mina do Trevo (Siderópolis, SC), em um banhado sem influência da mineração (área–controle). Os resultados apresentaram concentrações mais elevadas de metais no sedimento do que na água, tanto na área minerada como na área-controle. A *T. domingensis* concentrou Zn em valores mais elevados na raiz, com médias de 13,72 µg/g na área de controle e 247,50 µg/g na área minerada; em comparação com os valores obtidos para os caules, 1,39 µg/g na área de

controle e 43,85 µg/g na área minerada; e para as folhas, 7,87 µg/g na área de controle e 52,36 µg/g na área minerada.

Embora os resultados dos estudos comparados apresentem valores de concentração de metais em uma ordem de escala diferente da dos resultados encontrados nesse estudo, consegue-se perceber a tendência da *T. domingensis* acumular maior concentração de metais na parte radicular das plantas.

De Jesus et al. (2015) avaliou a potencialidade de utilização de espécies de macrófitas como acumuladoras de metais pesados. O local de estudo foi a lagoa Subaé localizada município de Feira de Santana (BA), que por se encontrar em uma área urbana recebe grande volume de efluentes industriais e esgotos domésticos. Foram coletadas (em duas épocas do ano, fevereiro e agosto) espécies de macrófitas, o sedimento e o efluente de 5 pontos distribuídos na lagoa do Subaé. Os resultados mostraram que as amostras de *T. domingensis* apresentaram concentração de zinco na ordem de 2,50 µg/g ($\pm 2,12$), e concentrações medias de cobre na ordem de 6,50 µg/g ($\pm 1,50$). O estudo discute ainda que os metais pesados são distribuídos num sistema aquático através do solo, sedimento, plantas e animais, mas especificamente nos sedimentos (que se comportam como um sistema de estoque de poluentes). Segundo Cruz, C.C.V et al. (2014), os locais de estacionamento provisório dos metais são os solos e os sedimentos, na água e no ar os metais ocorrem dissolvidos e dispersos (caracterizando um sistema de transição temporário). Sendo assim, o fato de as maiores concentrações serem no sedimento pode ser atribuído à grande área superficial das partículas do sedimento, que absorvem os metais que chegam aos corpos hídricos (DE JESUS, T. B. et al., 2015).

Pelo fato do sistema avaliado com as macrófitas ser hidropônico, não foram realizadas análises com o sedimento do efluente. Unindo isso ao fato de que pHs básicos tem capacidade de precipitar alguns metais dissolvidos na água e associá-los ao sedimento, acredita-se que um estudo com o sedimento poderia caracterizar melhor o efluente em estudo, e possivelmente apontar resultados mais expressivos de bioacumulação de metais.

5. CONCLUSÕES

Dentre todos os metais analisados, somente zinco e cobre apontaram concentrações nas amostras de macrófitas, sendo que somente concentrações de zinco foram observadas no efluente. O fato de o efluente bruto apresentar pH básico (em torno de 8,2) pode ter influenciado na precipitação dos metais presentes no fluído.

As concentrações de zinco foram maiores do que as concentrações de cobre nas amostras de macrófitas, sendo a concentração média de zinco na ordem de 61,30 µg/g e concentração média de cobre em torno de 12,78 µg/g.

Ambos os metais apresentaram maiores concentrações nas raízes das plantas do que na parte aérea, sendo que quatro plantas apresentaram concentrações de zinco nas raízes superiores ao valor padrão de zinco em vegetais; e uma planta apresentou concentração de cobre na raiz superior ao valor padrão de cobre em vegetais.

Nas análises de cobre, as amostras de base e ápice apresentaram valores médios bem semelhantes de concentração desse metal, e nenhuma das amostras apresentou concentrações superiores aos valores usuais de concentração de cobre em plantas. Já nas análises de zinco, os resultados apresentaram diferentes graus de concentração nas diferentes partes da planta, com maiores concentrações nas raízes, seguidas das concentrações observadas nas amostras de base e com menores concentrações nas amostras de ápice. Ainda assim nenhuma concentração de zinco observada nas amostras de base e ápice ultrapassou os valores usuais de concentração de zinco em vegetais. Esses resultados inferem que após o tratamento, a biomassa da parte aérea dessas macrófitas possivelmente poderá ser reaproveitada para outros fins, visto que as concentrações maiores e que apresentam mais riscos encontram-se nas raízes.

Os resultados referentes aos parâmetros físico-químicos do efluente apresentaram uma melhora na sua qualidade depois de ter passado pelo tratamento com as macrófitas.

O fator BCF reafirmou o maior grau de fitoacumulação nas amostras de raízes para concentrações de zinco.

Comparando os resultados obtidos com estudos semelhantes encontrados na literatura, pode-se concluir que a macrófita *Typha domingensis* no presente estudo atendeu as expectativas em apresentar maiores concentrações de metais em sua parte radicular e melhorar a qualidade do efluente após os ensaios realizados.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-GHANI, N. T.; HEGAZY, A. K; EL- CHAGHABY, G. A. *Typha domingensis* leaf peder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Oxford, v. 6, n. 2, p. 243-238, 2009
- AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso. REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ALUMINOSSILICATOS. *Quim. Nova*, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p.1145-1154, 15 maio 2002.
- ANA. Agência Nacional de Águas (Brasil). Atlas esgotos: despolição de bacias hidrográficas /Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília: ANA, 2017.
- ANVISA. Farmacopeia Brasileira. 5. ed. Brasília: Fiocruz, 2010. 545 p. Disponível em:<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33832/260079/5%C2%AA+edi%C3%A7%C3%A3o+-+Volume+1/4c530f86-fe83-4c4a-b907-6a96b5c2d2fc>>. Acesso em: 18 out. 2019.
- ARCHELA, Edison et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. *Geografia*, Londrina, v. 12, n. 1, p.517-525, Jan/Jun 2003.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Chromium. Atlanta: 2008. 610p.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Lead. Atlanta: 2007. 582p.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Zinc. Atlanta: 2005.352p.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Copper. Atlanta: 2004. 314p.
- BAKER, A. J. M., (1981). Accumulators and excluder: strategies in response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutri.*, 3 (1-4), 643-654 (12 pages).
- BARRETO, André Baxter. A seleção de macrófitas aquáticas com potencial para remoção de metais-traço em fitorremediação. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- CARDOSO, L. M. N; Chasin, A. A. M. “Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos”. *Cadernos de Referência Ambiental*, v.6, p. 121. Salvador, 2001.
- CARDWELL, A. J.; HAWKER, D. W.; GREENWAY, M. Metal accumulation fromsoutheast Queensland, Australia. *Chemosphere*, v. 48, p. 653-663, 2002.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Fundamentos do Controle de Poluição das Águas. MÓDULO II – Prevenção da poluição ambiental e controle de fontes: Metais. São Paulo: Cetesb, 2018.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo – Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Apêndice A. São Paulo: CETESB, 2009.

- COELHO, José Carlos. Macrófitas aquáticas flutuantes na remoção de elementos químicos de água residuária. 2017. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia (irrigação e Drenagem), Unesp, Botucatu, 2017.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 2005.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, 2011.
- CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 355/ 2017. Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, 2017.
- CORDAZZO, C. V.; SEELINGER, U. Guia ilustrado da vegetação costeira do extremo sul do Brasil. Rio Grande (Rio Grande do Sul): Editora da FURG, p. 275, 1988.
- CRUZ, C. C. V., Costa, A. C. A., Henriques, C. A., Luna, A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. *Biomass. Bioresource Technology* 2004, 91, 249. [CrossRef]
- DANA, J. D. (1978), "Manual de mineralogia". Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 642 p.
- De Jesus, T.B.; *Souza, S. S.; Santos, L.T.S.O.; de Aguiar, W.M. Avaliação da Potencialidade de Utilização de Espécies de Macrófitas como Acumuladoras de Metais Pesados. *Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7(4), 1102-1118. Data de publicação na Web: 24 de maio de 2015.
- DHIR, B.; SHARMILA, P.; SARADHI, P. P. Potential of aquatic macrophytes for removing contaminants from the environment. *Critical Reviews in Envir. Sci. And Tech.*, v. 39, p. 754-781, 2009.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos acrílicos e um Nitossolo. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:297-304, 2001.
- DIEGUES, Carolina S.; ETGES, Matheus F.; SANTOS, Franciele L. dos. Vegetação em áreas verdes urbanas: estudo de caso no campus do vale UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil. *Pesquisas, Botânica: Instituto Anchietano de Pesquisas, São Leopoldo*, v. [], n. 68, p.319-334, 5 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.anchietano.unisinos.br/publicacoes/botanica/botanica68/013.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2019.
- DORES, E.F.G.C. & DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: água usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. *Quim. Nova*, 24:27-36, 2001.
- FERNANDES, Lisiane; MAINIER, Fernando. Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmio. *Sistemas & Gestão*, [s.l.], v. 9, n. 2, p.194-199, 2014. LATEC. <http://dx.doi.org/10.7177/sg.2014.v9.n2.a3>.
- FREITAS, Camila. Caracterização ecológica da represa Mãe D'água, Campus do Vale da UFRGS, morro Santana, Porto Alegre - RS (Brasil). 2005. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Cap. 1. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6449/000530156.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 11 out. 2019.
- FREITAS, M. Efeitos da concentração de Zn e Mn nos efluentes da exploração de carvão na anatomia da *Typha domingensis* Pers. (Typhaceae) Criciúma, SC. 2007. 78p. Dissertação

(Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2007.

- GRACE, J. B. The effects of nutrient additions on mixtures of *Typha latifolia* L. and *Typha domingensis* Pers. Along a water depth gradient. *Aquatic Botany*, v. 31, n. 1, p. 83-92, 1988.
- GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELE, M.P.; ZULIANI, D.Q. CAMPOS, M. Elementos-traço em solos, sedimento e água. In: V Simpósio Nacional sobre Recuperação de áreas degradadas. Belo Horizonte, 2002. Anais. Belo Horizonte, 2002.
- HASENACK, H. (Coord.). 2008. Diagnóstico Ambiental de Porto Alegre: Geologia, Solos, Drenagem, Vegetação, Ocupação e Paisagem. Porto Alegre, Secretaria Municipal do Meio Ambiente.
- HEGAZY, A. K.; ABDEL-GHANI, N. T.; EL-CHAGHABY, G. A.. Phytoremediation of industrial wastewater potentiality by *Typha domingensis*. *International Journal Of Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 8, n. 3, p.639-648, jun. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03326249>. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>. Acesso em 05 Jan. 2011.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–100, 2010. Disponível em:
- KAMAL, H.; GHALY, A.E.; MAHMOUD, N.; CÔTÉ, R. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. *Env. Int.*, 29:1029, 2004.
- KRUG, Francisco José; NÓBREGA, Joaquim Araújo; OLIVEIRA, Pedro Vitoriano de. Espectrometria de Absorção Atômica: Parte 1. Fundamentos e atomização com chama. 2004. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2019.
- LALOR, G. C. (2008), “Review of cadmium transfers from soil to humans and its health effects in the Jamaican environment”. *Science of the total environment*, v. 400, pp. 162-172.
- MACHADO, N.A.F.; Sacknics, P. Relatório técnico da geoquímica dos sedimentos da represa Mãe D’água. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. 22p.
- MARMIROLI, N.; MAESTRI, E. Health implications of trace elements in the environment and the food chain. In: PRASAD, M. N. V. (Ed.) *Trace elements as contaminants and nutrients*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. p. 23-54.
- MENEGAT, R.; Porto, M.L.J.; Carraro, C.; Fernandes, L.A. Atlas Ambiental de Porto Alegre. 2. Ed. Porto Alegre, Ed. da Universidade/UFRGS, 1999. 228p.
- MEUCI, C.R. Evolução dos loteamentos na periferia urbana da região metropolitana de Porto Alegre – Viamão. Porto Alegre. Relatório técnico. 1987. 42p.
- MITCH, L. M. Common Cattail, *Typha latifolia* L. *Weed technology*, v. 14, n. 2, p. 446-450, 2000.
- MOHR, F.V. Zoneamento da vegetação da Reserva Ecológica do Morro Santana, Porto Alegre, RS – Aplicabilidade de geoprocessamento e bases fitossociológicas. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós Graduação em Botânica, 1995. 67p. (Dissertação).
- NIMER, E. Clima. In: Geografia do Brasil Região Sul. Rio de Janeiro: IBGE, V.2. 1990.

- PARAÍBA, Lourival Costa et al. Fator de Bioconcentração de Poluentes Orgânicos de Lodos em Frutos de Laranjeiras. Embrapa Meio Ambiente, Curitiba, v. 16, p.125-134, dez. 2006.
- PEDRALLI, G.; TEIXEIRA, M.C.B. Macrófitas aquáticas como agentes filtradores de materiais particulados, sedimentos e nutrientes. p.177-194. In: HENRY, R. (Org), Ecótonos nas interfaces dos ecossistemas aquáticos. São Carlo, RiMa, 2003.349p.
- PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA (São Paulo). Qualidade da Água 1. Parâmetros de qualidade da água. 2019. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/qualidade-da-agua/>>. Acesso em: 30 out. 2019.
- POTT, V.J.; POTT, A. *Plantas aquáticas do Pantanal*. Brasília, Embrapa, 404 p.
- RAI, P. K. Heavy metal phytoremediation from aquatic ecosystems with special reference to macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. v. 39, p. 697-753, 2009.
- RANGEL, M.L. A influência da Urbanização na Qualidade da Água da Barragem Mãe D'água, Porto Alegre, RS. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Geografia do Instituto de Geociências. 2002. 70p. (Monografia).
- REITZ, R. Tifáceas. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1984. 16p. (Flora Ilustrada Catarinense).
- SANTOS, Edilayne Cristina. Macrófitas aquáticas em tratamento de águas contaminadas por arsênio. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- SILVA, Cíntia Oliveira. Características anatômicas e fisiológicas de *Thypha domingensis* pers. submetida a concentrações crescente de arsênio. 2014. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Botânica Aplicada, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- SILVA, S. L., & Magalhães, K. M. (2014). Percepção ambiental de macrófitas aquáticas e impactos ambientais por estudantes da região metropolitana do Recife, PE Perception of environmental macrophytes aquatic environmental impacts by students of metropolitan area Recife, PE. *REMEA-Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental*, 31(1), 174-188.
- SKRABE.E.S.; Costa, A.A.; Freitas, C.; Palma; C.B.; Silva, C.M.; Cunha, J.; Kaminski, L.A.; Leal, M.G.; Garbin, M.L.; Hasper, O.B.; Forneck, E.D.; Both, R.; Porto, M.L.; Guerra; T. Diagnóstico ambiental e proposta de recuperação da bacia da represa Mãe D'água, morro Santana, Porto Alegre, Viamão, RS. XVI Salão de Iniciação Científica, Livro de resumos, Porto Alegre/RS, 2002.
- SOARES, Célia Regina Araújo. Concentração de metais pesados em sedimento, água e macrófitas aquáticas em duas represas do município de Viçosa, MG. 2006. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2006.
- SUINFRA. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Obras Concluídas. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/suinfra/?page=gal_obras_concluidas&pg=31&busca=>>. Acesso em: 13 out. 2019.
- SUSARLA, S.; MEDINA, V. F.; MCCUTCHEON, S. C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, v.18,p.647658, 2002.

- USEPA, United States Environmental Protection Agency. *Introduction to Phytoremediation*. Cincinnati: 2000. 72 p.
- WARREN, L.A. & HAACK, E.A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Sci. Ver.*, 54;261-320, 2001.
- ZOCHE, Jairo José; FREITAS, Micheli; QUADROS, Karin Esemann de. Concentração de Zn e Mn nos efluentes do beneficiamento de carvão mineral e em *Typha domingensis* Pers Typhaceae. *Sif. Viçosa*, p. 177-188. 2010.