



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DA VIABILIDADE DA REMOÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS DE UM IGARAPÉ DA REGIÃO DO
POLO INDUSTRIAL DE MANAUS (PIM) UTILIZANDO UM
SISTEMA PILOTO DE TANQUE COM MACRÓFITAS E *WETLAND*
CONSTRUÍDO

MAURO CÉLIO DA SILVEIRA PIO

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus/AM - 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DA VIABILIDADE DA REMOÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS DE UM IGARAPÉ DA REGIÃO DO
POLO INDUSTRIAL DE MANAUS (PIM) UTILIZANDO UM
SISTEMA PILOTO DE TANQUE COM MACRÓFITA E *WETLAND*
CONSTRUÍDO

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Química, área de
concentração Química Analítica.

MAURO CÉLIO DA SILVEIRA PIO

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus/AM - 2012

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Pio, Mauro Célio da Silveira

P662e

Estudo da viabilidade da remoção de metais potencialmente tóxicos de um igarapé da região do Polo Industrial de Manaus (PIM) utilizando um sistema piloto de tanque com macrófita e *Wetland* construído / Mauro Célio da Silveira Pio. - Manaus: UFAM, 2012.

105 f.; il. color.

Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

1. Água - Contaminação 2. Metais potencialmente tóxicos 3. Água - Tratamento I. Santana, Genilson Pereira (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 628.196(811.3)(043.2)

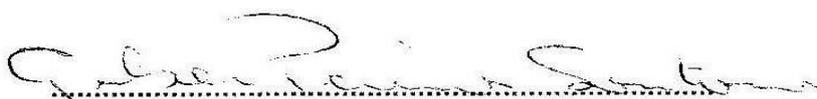
MAURO CÉLIO DA SILVEIRA PIO

ESTUDO DA VIABILIDADE DA REMOÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS DE UM IGARAPÉ DA REGIÃO DO
POLO INDUSTRIAL DE MANAUS (PIM) UTILIZANDO UM
SISTEMA PILOTO DE TANQUE COM MACRÓFITAS E WETLAND
CONSTRUÍDO

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Química, área de
concentração Química Analítica.

Aprovada em 28 de Dezembro de 2012

BANCA EXAMINADORA


.....
Prof. Dr. Genilson Pereira Santana – Presidente (UFAM)


.....
Prof. Dr. Jamal Chaar – Membro (UFAM)


.....
Prof^ª. Dr^ª Neila Braga – Membro (UFAM)


.....
Prof. Dr. Josias Coriolano de Freitas – Membro (IFAM)


.....
Prof^ª Dr^ª. Rebeca Castro – Membro (UNINORTE)

Ensinar não é ferir.

*É orientar o próximo, amorosamente,
para o reino da compreensão e da paz.*

Ajudar não é impor.

*É amparar, substancialmente, sem pruridos de
personalismo, para que o beneficiado cresça,
se ilumine e seja feliz por si mesmo.*

Renovar não é destruir.

*É respeitar os fundamentos,
restaurando as obras para o bem geral.*

Esclarecer não é discutir.

*É auxiliar,
através do espírito de serviço e da boa vontade,
o entendimento daquele que ignora.*

Amar não é desejar.

*É compreender sempre, dar de si mesmo,
renunciar aos próprios caprichos e sacrificar-se
para que a luz divina do verdadeiro amor resplandeça.*

ANDRE LUIZ

Dedicatória

*À Vida, pois que sem ela não existiriam:
Nabôr Salles Pio, Maria Helena da Silveira Pio,
Claudia Helena da Silveira Pio, Nabor da Silveira Pio,
Isabela Bastos Pio, Flávia Santos Pio,
Maria Luisa Menezes Pio
e Bianca Carvalho Pinto...
sem essa oportunidade de nenhum valor
teria o conhecimento acumulado
ao longo de tantos anos de estudo e luta.
Dedico*

Agradecimentos

A Deus por mais uma encarnação com possibilidades de êxito e auxílio contínuo.

Ao prof. Dr. Genilson Pereira Santana pelo apoio e inúmeras discussões nos vários aspectos dessa tese e tudo que a incluía;

Aos meus laços consangüíneos: Família de fato é tudo na vida!

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas;

À FAPPEAM pela concessão do auxílio financeiro;

Aos colegas do antigo laboratório B04 e hoje Laboratório de Pós Graduação em Química Analítica: Katiuscia, Wamber, Erasmo, Andreia, Paulo Renan, Fabio, João Vitor, Liliam Gleicy, Maria do Socorro pela amizade e apoio nas horas de maior necessidade.

A minha companheira Bianca Carvalho Pinto cuja paciência e perseverança foram para mim mais do que suporte, considero-me privilegiado pela sua presença em minha vida.

Ao amigo e irmão Ronneil Carvalho pelas palavras de incentivo e animo no ideal almejado.

Enfim a todos que direta ou indiretamente participaram dessa jornada longa e laboriosa o meu muito obrigado.

RESUMO

Wetlands construídas (Terras Alagadas) são sistemas projetados que visam remover poluentes orgânicos (compostos aromáticos, organoclorados etc.) e inorgânicos (nitrogênio, fósforo, metais potencialmente tóxicos – MPT- etc.) de água contaminada. Esses sistemas apresentam diversas aplicações, sendo utilizados com bastante eficiência na purificação de águas contaminadas por efluentes domésticos e industriais. Sendo assim, um sistema piloto, composto por tanque de macrófitas acoplado a um filtro plantado de fluxo vertical (*Wetland* construído) foi planejado e construído neste trabalho a fim de remover os MPT Fe, Mn, Cu, Pb, Co, Ni e Cd da água contaminada do Igarapé do Quarenta (Polo Industrial de Manaus - PIM). Inicialmente, o desempenho da macrófita *Lemna aequinoctialis* em absorver MPT foi estudado durante sua floração em dois períodos de amostragem diferentes. A quantidade de Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Pb, Zn e Fe absorvida pela *Lemna aequinoctialis* e água foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados mostram que a rizofiltração da *Lemna aequinoctialis* remove altas quantidades de metais pesados na seguinte ordem Cr>Ni>Cu>Fe>Zn>Mn. No entanto, observou-se que mudanças significativas na composição química, pH e condutividade elétrica da água alteraram a capacidade de absorção da *Lemna aequinoctialis*. As propriedades físicas e químicas da água inviabilizaram o uso da *Lemna aequinoctialis* no sistema piloto. Ao contrário de suas condições naturais sobre estresse a *Lemna aequinoctialis* não apresentou rendimento e nem sobrevivência necessária para ser utilizada em um sistema de purificação da água. Numa segunda etapa após testes, um tanque com macrófitas flutuante preenchido com *Pistia stratiotes* e o filtro plantado com substrato argiloso, modificado quimicamente, e *Alocasia machorriza* apresentou melhores resultados. O sistema recebeu três carregamentos de água contaminada do Igarapé do Quarenta, em intervalo de 24 horas até completar 120 horas. A cada 24 horas, antes dos carregamentos, amostras de água do sistema foram coletadas e as seguintes variáveis determinadas pH, condutividade e concentração de MPT. A FAAS foi usada para a determinação da concentração dos MPT. Os resultados mostraram que o sistema piloto é capaz de reduzir a concentração dos MPT analisados, sendo mais eficiente para Co e Pb. A *Pistia stratiotes* é mais eficiente na redução de MPT que o filtro plantando. A *Pistia stratiotes* absorveu em maior quantidade Pb e Fe nas raízes e Pb e Co nas folhas enquanto que *Alocasia machorriza* Ni nas folhas, Ni e Fe no caule e Pb, e Ni nas raízes.

Palavras chave: Metais potencialmente tóxicos, *wetlands*, macrófitas aquáticas e Manaus

ABSTRAT

Constructed *wetlands* are projected systems aim to removing organic pollutants (aromatics, organ chlorine, etc) and inorganic (nitrogen, phosphorus, heavy metals) of contaminated water. This system presents several applications for cleaning domestic effluent and industrial wastewaters. Thus, a pilot system comprised of a tank *with Pistia stratiotes* (a floating macrophyte species) coupled to a filter planted with *Alocasia machorriza* cultivate in clayey soil, chemically modified was made in this work in aim to remove TPM (Fe, Mn, Cu, Co, Ni, and Cd) of contaminated water from Igarapé do Quarenta stream (Manaus Industrial Pole). Initially, the ability of the macrophyte *Lemna aequinoctialis* to remove heavy metal was studied in two different sampling times during its flowering. Concentrations of Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Pb, Zn, and Fe present in *Lemna aequinoctialis* and water were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). We found that rhizofiltration of *Lemna aequinoctialis* removes high amount of heavy metal in this order: Cr >Ni>Cu> Fe > Zn >Mn. Only significant changes in chemical composition of the water, pH and electrical conductivity alter the absorption capacity of *Lemna aequinoctialis*. The physical and chemical properties of the water became impracticable the using of the *Lemna aequinoctialis* in purification water pilot system. Unlike its natural conditions the *Lemna aequinoctialis* showed no income and no survival needed to be used in a water purification system. In a second step after testing, a pilot system comprised of a tank *with Pistia stratiotes* (a floating macrophyte species) coupled to a filter planted with *Alocasia machorriza* cultivate in clayey soil, chemically modified showed better findings. The system received three shipments of contaminated water from the “Igarapé do Quarenta” stream in the range of 24 hours to complete 120 hours. Every 24 hours, samples of water from the pilot system were collected and the following variables determined pH, conductivity and concentration of MPT. Findings showed that the pilot system reduces the concentration of studied MPT being most effective for Co and Pb. The *Pistia stratiotes* remove more MPT than the filter planted. The *Pistia stratiotes* absorbed high concentrations of Pb and Fe in their roots and leaves, *Alocasia machorriza* Ni and Pb in their leaves, Co Ni in their stems and Pb, Ni and Co in their roots.

Keywords: potentially toxic metals, wetlands, aquatic macrophytes and Manaus

Índice

Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	14
Capítulo 1 - Introdução Geral	15
Introdução.....	16
Referências Bibliográficas	21
Capítulo 2 - Wetlands Construídas (Terras Alagadas): Conceitos, tipos e perspectivas para remoção de metais potencialmente tóxicos de água contaminada: Uma Revisão	22
Introdução.....	24
Wetlands Construídas	26
Tipos de Wetlands Construídos	29
Wetlands Construídas de Fluxo Superficial	29
Wetlands Construídas de Fluxo Subsuperficial	30
Plantas usadas nas Wetlands de Fluxo Superficial	32
Remoção de MPT nas Wetlands	34
Sorção na matéria orgânica e reações de precipitação dos metais	36
Troca com as raízes das plantas e seu mecanismo	38
Considerações Finais	40
Referências	41
Capítulo 3 - Viabilidade da <i>Lemna aequinocialis</i> para acumular metais pesados de água contaminada...46	
Artigo submetido a Acta Amazônia	47
RESUMO	47
ABSTRACT	48
INTRODUÇÃO.....	48
MATERIAL E MÉTODO.....	50
Descrição da área de estudo	50
Coleta de Amostras.....	51
Determinação das concentrações de metais pesados	52
Tratamento estatístico	52
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
Estudo exploratório das horas amostradas	59
CONCLUSÃO.....	60
BIBLIOGRAFIA CITADA.....	61

Capítulo 4 - Avaliação da Remoção de Metais Potencialmente Tóxicos de Água Contaminada utilizando um Sistema Piloto de Tratamento – tanque com macrófitas e filtro plantado de fluxo vertical (<i>Wetlands construídos</i>).....	65
RESUMO	66
ABSTRACT:.....	66
INTRODUÇÃO.....	67
MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
Construção do filtro plantado	69
Fase 1 – Construção dos tanques acoplados	69
Fase 2 – Coleta das plantas.....	71
Fase 3 – Preparação do material argiloso para o preenchimento do filtro plantado	71
<i>Fase 4 – camadas de preenchimento do filtro plantado</i>	<i>72</i>
<i>Fase 5 – Plantio da espécie <i>Alocasia macrorrhiza</i>.</i>	<i>73</i>
Fase 6 – Coleta de água contaminada e experimento de tratamento.....	73
<i>Fase 7 – Controle da eficiência do tratamento da água contaminada</i>	<i>74</i>
<i>Fase 8 – Quantidade de MPT absorvida pelas plantas</i>	<i>74</i>
Tratamento estatístico dos dados obtidos	75
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
pH e Condutividade	75
Análise de MPT nas águas contaminadas no Tanque com macrófita e controle.	77
Análise de MPT nas raízes e folhas da <i>Pistia stratiotes</i>	83
Análise de MPT na raiz, caule e folha da <i>Alocasia macrorrhiza</i>	90
Análise dos MPT no substrato argiloso.....	92
Conclusão	94
Bibliografia.....	95
Anexo	Erro! Indicador não definido.

Lista de Figuras

Figura 1: <i>Pistia stratiotes</i> e <i>Lemna aequinoctialis</i> em dois instantes: a) Início de contato; b) Após 10 dias de contato com a não sobrevivência da <i>Lemna aequinoctialis</i>	19
Figura 2: Perfil esquemático de uma <i>wetland</i> natural.	24
Figura 3: Alguns processos e características de uma <i>wetland</i> natural.	25
Figura 4: Evolução das publicações sobre <i>wetlands</i> período de 1991 a 2011.	27
Figura 5: Tipos de <i>Wetlands</i> construídos	29
Figura 6: Esquema de uma <i>Wetland</i> de fluxo superficial com macrófitas emergentes.	29
Figura 7: Representação esquemática da formação do biofilme.	31
Figura 8: Esquema de uma <i>wetland</i> subsuperficial de fluxo horizontal.	31
Figura 9: Esquema de uma <i>wetland</i> subsuperficial de fluxo vertical.	32
Figura 10: Alguns mecanismos de remoção de MPT nas <i>wetlands</i>	34
Figura 11: Papel das formas de enxofre nas <i>wetlands</i> construídas.	36
Figura 12: Mecanismos de envolvidos na absorção de MPT pelas plantas Hiperacumuladoras e não Hiperacumuladoras. (1) Ligação com as paredes das células; (2) Absorção pela raiz; (3) Quelação no citoplasma ou apreensão nos vasúolos; (4) Traslocação. Os pontos indicam os órgãos da planta em que os diferentes mecanismos ocorrem e os tamanhos dos pontos o nível de cada um deles. De acordo com a concentração dos MPT as plantas tornam suas folhas venenosas para herbívoros.	39
Figura 13 Esquema mostrando os sistemas de transporte para alguns tipos de MPT e as proteínas específicas.	40
Figura 14 <i>.Boxplots</i> referentes à quantidade de metais pesados encontrados nas amostras de <i>Lemna aequinoctialis</i> e água para os dois períodos amostrados.	55
Figura 15: <i>Boxplot</i> da condutividade elétrica e valores de pH nos dois períodos de amostragem.	59
Figura 16: Dendograma para os grupos formados para as horas de amostragem.	60
Figura 17: Esquema do sistema piloto.	70
Figura 18: Dispositivo de entrada e saída de água em tratamento.	71
Figura 19: Etapas de preenchimento na <i>Wetland</i>	73
Figura 20: <i>Boxplot</i> para o pH nos sistemas montados	76
Figura 21: <i>Boxplot</i> para a condutividade nos sistemas montados.	77
Figura 22: <i>Boxplot</i> para os MPT no tanque com macrófita e controle (c).	79
Figura 23: Variação da concentração nos três carregamentos e correlação linear para Pb, Co, Ni e Cu.	81

Figura 24: Variação da concentração de Fe nos três carregamentos realizados.	81
Figura 25: Variação da concentração para o Mn	82
Figura 26 Concentração dos MPT nas folhas e Raízes da <i>Pistia stratiotes</i>	84
Figura 27 <i>Boxplot</i> para os MPT no filtro plantado e controle(c).	87
Figura 28: Variação da concentração e correlação linear para Cu, Co, Cd e Fe no filtro plantado.	88
Figura 29 Variação da concentração para Ni, Pb e Mn no filtro plantado.	89
Figura 30: Concentração dos MPT nos tecidos da <i>Alocasia macrorrhiza</i>	92
Figura 31: Concentração dos MPT existentes no substrato argiloso no filtro plantado.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1: Total de publicação sobre <i>wetlands</i> no período de 1991-2008	26
Tabela 2: Exemplos de plantas usadas nas <i>wetlands</i> construídas para remover MPT	28
Tabela 3: Papel das macrófitas nas <i>wetlands</i> construídas	33
Tabela 4: Principais formas insolúveis dos MPT produzidas nas <i>wetlands</i>	38
Tabela 5. Concentração de metais em mg L ⁻¹ encontrada na água nas duas coletas.....	53
Tabela 6: Concentração média de metais pesados na <i>L. aequinoctialis</i> e coeficiente de bioacumulação. .	57
Tabela 7: Resultados para os carregamentos no Tanque com macrófita e controle.....	78
Tabela 8: Matriz de correlação de Pearson para os MPT no tanque com macrófitas	82
Tabela 9: Ordem dos MPT nos carregamentos e tecidos da <i>Pistia stratiotes</i>	83
Tabela 10 Resultados para os carregamentos no Filtro Plantado e controle.	85
Tabela 11: Ordem dos MPT nos carregamentos e raiz, caule e folha da <i>Alocasia macrorrhiza</i>	90
Tabela 12: Matrix de correlação de Pearson para os MPR no filtro plantado.	93

Capítulo 1 - Introdução Geral

Introdução

O aumento da atividade humana na biosfera vem causando ao planeta diversos problemas ambientais (BHARGAVA, 2012). Em praticamente todos locais da Terra existe uma fonte de contaminação que ameaçam o equilíbrio e a manutenção da vida. Atualmente, destacam-se o aquecimento global e o buraco na camada de ozônio. Acompanha esse processo de degradação o crescimento desordenado tanto habitacional quanto industrial além da introdução no ambiente de substâncias inorgânicas e orgânicas. Na lista de contaminantes estão os metais potencialmente tóxicos (MPT) que são introduzidos no ambiente descontroladamente (CHEN et al., 2009). Por se tratar de metais, ou seja, elementos que existam no ambiente interagindo de diversas formas nos seres vivos e compartimentos ambientais, a toxicidade dos MPT está relacionada à quantidade, bem como forma e estado de oxidação (BABULA et al., 2008).

Os MPT em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo Cd, Cr, Mn e Ni possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos (JIMENEZ et al., 2004).

A alta gravidade do problema fez com que houvesse a necessidade de estabelecimentos de uma série de políticas e procedimentos com objetivos de remediar o quadro de degradação ambiental. Particularmente para os MPT foram desenvolvidas várias tecnologias para remover e/ou imobilizar estes contaminantes do ambiente. Dentre os quais as mais utilizadas são precipitação, eletrólise, troca iônica, osmose inversa e adsorção. Todas essas tecnologias se

mostram bastante eficientes, no entanto, têm como principal desvantagem serem dispendiosas e pouco eficientes, principalmente para soluções contaminadas diluídas (MARTINS, 2004).

Alternativamente, mimetizando sistemas naturais de terras alargadas e plantadas foram desenvolvidos as *wetlands* construídas (Filtros plantados) cuja principal característica é remover/imobilizar MPT com baixo custo (RAI, 2008). *Wetlands* construídas tem despertado interesse da comunidade científica, segundo dados do Instituto de Web Ciência da Informação (ISI) a partir de 1980 até 2008 o número de publicações relacionadas a esses sistemas passou de 194 para 1894 artigos publicados por ano (*Pollution Control by Wetlands*, 2009). É possível encontrar aplicações dessa tecnologia no controle do lançamento de contaminantes em correços, rios e igarapés. A eficiência na descontaminação motiva a realização de novas pesquisas com a finalidade de minimizar a contaminação em ecossistemas aquáticos regionais.

Wetlands construídas são sistemas de engenharia que foram concebidos para empregar processos naturais, incluindo a vegetação, solo e atividade microbiana para melhorar a qualidade da água (YEH et al., 2009). Os processos do ciclo biogeoquímico que ocorrem dentro das *wetlands* construídas criam condições naturais capazes de degradar contaminantes orgânicos, reduzir o excesso de nutrientes e remover/imobilizar MPT (SONG et al., 2011). Dentre as qualidades observadas nas *wetlands* construídas se encontram a possibilidade de usar várias configurações. Evidentemente que a configuração se realciona com o tipo de substância a ser tratada, área de implantação, fluxo de escoamento do efluente, material de preenchimento além da espécie vegetal que ira compô-la. Apesar da variedade de configuração, a direção do fluxo pode ser horizontal (fluxo superficial ou subsuperficial) e vertical; ambas usam a energia natural para imobilizar/degradar/remover os poluentes (CHEN, et al., 2006).

Dentre as questões a serem resolvidas na implantação de *wetlands* construídas sem encontram algumas características como saturação do solo, potencial redox, demanda de oxigênio e estresse das plantas (PEZESKI, 2001). Uma boa avaliação de plantas para as *wetlands*

construídas depende da capacidade de adaptação das plantas às condições que são submetidas. Assim, a habilidade de sobrevivência da planta as mais variadas condições é condição essencial para o emprego de determinada espécie no processo de purificação de águas contaminadas.

Geralmente, o processo de escolha se inicia nas condições naturais quando submetidas às condições de contaminação pelas mais variadas substâncias tóxicas. Não necessariamente uma espécie que consegue purificar águas contaminadas por substâncias orgânicas consegue imobilizar MPT. Espera-se, que as plantas possam sobreviver às condições anóxicas a que são submetidas. Por causa disso, nem sempre a eficiência de uma planta no determinado ambiente é igual à outra. Essa condição torna o processo de escolha de uma planta muito difícil.

Outro aspecto a ser considerado é a introdução de espécies selvagens nos ambientes naturais. Infelizmente, o homem tem introduzido muitas plantas exóticas nos diversos ecossistemas mundiais o que já está ocasionando a uma redução considerável da biodiversidade. Plantas exóticas tendem a competir com as plantas nativas e, muitas vezes, proliferam-se de forma descontroladas por não ter influência de fatores como solo, microrganismo, clima, etc. Aliada à contaminação mundial, estima-se que cerca de 57,0% de espécies de plantas identificadas já possuem alto risco de extinção por causa dos problemas ambientais (HOULAHAN e FINDLAY, 2004). Informações acerca de plantas candidatas ao uso em *wetlands* construídas são muito importantes, principalmente para a região amazônica cuja megabiodiversidade deve ser preservada. Outro aspecto a ser considerado na identificação de novas espécies é a relação custo/benefício.

A despeito da vantagem do baixo custo e eficiência o processo de identificação de novas espécies de plantas é difícil e custoso exigindo trabalhos de pesquisa apurados e muitas vezes com equipes multidisciplinares (KIVAISI, 2001). Notoriamente, este trabalho mostra os resultados sobre o processo de construção de uma *wetland* construída de fluxo subsuperficial vertical. A motivação para o desenvolvimento do sistema foi encontrar uma solução para

minimizar a problemática da contaminação por MPT dos igarapés que atravessam a cidade de Manaus. O foco principal foi o Igarapé do Quarenta que recebe um aporte de contaminantes domésticos e industriais de maneira constante e muitas vezes sem qualquer tratamento prévio.

Em busca desse objetivo a viabilidade da *Lemna aequinoctialis* em acumular metais pesados de água contaminada do Igarapé do Quarenta foi estudada em suas condições naturais. A escolha da *Lemna aequinoctialis* foi baseada no seu desenvolvimento em uma área alargada do Polo Industrial de Manaus. A possibilidade do seu uso foi muito grande, afirmação alicerçada nos resultados obtidos da capacidade de absorção de MPT.

Como pode ser percebido ao longo do corpo do trabalho, planejar e executar um projeto de construção de uma *wetland* não é simples e demanda uma série de testes. Essa afirmação sustenta os resultados negativos encontrados para a *Lemna aequinoctialis*. Ao contrário do seu habitat natural, a *Lemna aequinoctialis* foi incapaz de sobreviver em um ambiente construído em conjunto com outra espécie (Figura 1). O mesmo não pode afirmado para *Pistia stratiotes* e *Alocasia machorriza*, espécies que se mostraram eficientes na remoção de MPT de águas contaminadas do Igarapé do Quarenta.



Figura 1: *Pistia stratiotes* e *Lemna aequinoctialis* em dois instantes: a) Início de contato; b) Após 10 dias de contato com a não sobrevivência da *Lemna aequinoctialis*.

Outra inovação proposta no trabalho é a utilização de um substrato (solo) baseado somente no processo de adsorção. Para isso, pastilhas contendo uma mistura de caulinita

modificada foram usadas para aumentar a capacidade de adsorção catiônica. Os resultados mostraram que o uso das pastilhas foi eficiente, porém elas apresentaram a desvantagem de saturação dos sítios ativos muito rapidamente.

Dessa feita, o corpo deste trabalho foi organizado em três capítulos principais. O primeiro é apresentado uma revisão sobre as *wetlands* construídas, abordando aspectos como a produção de artigos relacionados ao assunto. Os conceitos dos tipos de *wetlands* construídas são tratados no artigo de revisão, bem como os processos físicos e químicos que ocorrem durante a purificação. Salienta-se que tratar água contaminada nas *wetlands* construída depende de reações de precipitação, adsorção, reações de oxidação-redução e capacidade de absorção de MPT das plantas usadas.

No segundo capítulo um artigo sobre a capacidade de absorção de MPT da *Lemna aequinoctialis* é apresentado. No capítulo, o desempenho da macrófita *Lemna aequinoctialis* em absorver metais pesados foi estudado durante sua floração em dois períodos de amostragem diferentes. Os resultados mostram que a rizofiltração da *Lemna aequinoctialis* remove altas quantidades, no entanto, que mudanças significativas na composição química da água alteram sua capacidade de absorção.

O terceiro capítulo trata de um artigo que relata a montagem e processo de remoção de MPT em um sistema piloto composto por tanque com macrófitas que usa a macrófita aquática *Pistia stratiotes* acoplado a um filtro plantado (*Wetland* construída) utilizando a espécie *Alocasia machoriza*. Os MPT Co, Pb, Fe, Ni, Mn, Cu e Cd tiveram sua origem nas águas contaminadas do Igarapé do Quarenta na região onde o mesmo atravessa o Polo Industrial de Manaus – PIM, os resultados demonstram que a maior eficiência para a remoção foi para os metais Co e Pb sendo possível afirmar que o sistema piloto absorveu efetivamente todos os MPT estudados.

Referências Bibliográficas

- BABULA, P.; ADAM, V.; OPATRILOVA, R.; ZEHNALÉK, J.; HAVEL, L.; KIZEK, R. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. **Environmental Chemistry Letters**. v-6, p. 189-213, 2008.
- BHARGAVA, A.; CARMONA, F. F.; BHARGAVA, M.; SRIVASTAVA, S. Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals. **Journal of Environmental Management**. v.105, p.103-120, 2012.
- CHEN, M.; TANG, X.; YU, Z. Study on the Metals Removal Efficiencies of Constructed Wetlands with Different Substrates. **Journal Water Resource and Protection**. v-1, p.1-57, 2009.
- CHEN, T. Y.; KAO, C. M. YEH, T. Y. CHIEN, H. Y.; CHAO, A. C. Application of a constructed wetland for industrial wastewater treatment: a pilot-scale study. **Chemosphere**. v.64, p.497-502, 2006.
- HOULAHAN, J. E., FINDLAY, C. S. Effect of invasive plant species on temperate wetland plant diversity. **Conservation biology**, v.18(4), p.1132-1138, 2004.
- JIMENEZ, R.S.; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO, W.A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH da adsorção em sistemas monoelementares**. Química Nova, v.27, p.734-738, 2004.
- KIVAIISI, A. The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. **Ecological Engineering**, v. 4(1), p.545-560, 2001.
- MARTINS, R. J. E. **Acumulação e libertação de metais pesados por Briófitas Aquáticas**. Porto (FEUP). Tese (Doutorado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química – Faculdade de Engenharia – Universidade do Porto, 2004.
- PEZESHKI, S. R. Wetland plant responses to soil flooding. **Environmental and Experimental Botany**, v.46(3), p.299-312, 2001.
- POLLUTION CONTROL BY WETLANDS**. Ecological Engineering. v.35, p.I53-I58, 2009.
- RAI, P. K. Heavy metal pollution in aquatic ecosystems and its phytoremediation using wetlands plants: an ecosustainable approach. **International Journal of Phytoremediation**. v.10, p.133-160, 2008.
- SONG, X.; YAN, D.; LIU, Z.; CHEN, Y.; LU, S.; WANG, D. Performance of laboratory-scale constructed wetlands coupled with micro-electric field for heavy metal-contaminating wastewater treatment. **Ecological Engineering**. v.37, p.2061-2065, 2011.
- YEH, T.Y.; CHOU, C.C.; PAN, C.T. Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations. **Desalination**. v.249, p.368-373, 2009.

Capítulo 2 - Wetlands Construídas
(Terras Alagadas): Conceitos, tipos e
perspectivas para remoção de metais
potencialmente tóxicos de água
contaminada: Uma Revisão

Wetlands Construídas (Terras Alagadas): Conceitos, Tipos e perspectivas para remoção de metais potencialmente tóxicos de água contaminada: UMA REVISÃO¹

Mauro Célio da Silveira Pio², Lucas Pio Antony³ e Genilson Pereira Santana⁴

Artigo submetida a revista Scientia Amazonia

Resumo

Wetlands construídas (Terras Alagadas) são sistemas projetados visando remover poluentes orgânicos (aromáticos, organoclorados etc.) e inorgânicos (nitrogênio, fósforo, metais potencialmente tóxicos etc.) de água contaminada. Esses sistemas apresentam uma diversidade de aplicação grande, sendo utilizados para limpeza de águas contaminadas de origem domésticas até aquelas de uso industrial. Possuindo várias configurações adequadas para uso específico, situações e adequações, essa revisão visa mostrar os diversos aspectos e formas desses sistemas direcionando a escrita em uma vertente ainda pouco explorada na literatura: a remoção de metais potencialmente tóxicos (MPT) de água contaminada. Nela serão tratados os conceitos, tipos e perspectivas de uso das *wetlands* construídas para o caso dos MPT. O texto engloba também os principais processos de remoção dos MPT que ocorrem nos solos e nas macrófitas aquáticas que são utilizadas para compor esses sistemas além de apresentar os mecanismos de captura e translocação desses metais pelas plantas que são utilizadas.

Palavras-Chave: *Wetlands* construídos, metais potencialmente tóxicos, macrófitas aquáticas.

Abstract

Constructed *wetlands* are projected systems aim to removing organic pollutants (aromatics, organ chlorine, etc) and inorganic (nitrogen, phosphorus, heavy metals) of contaminated water. This system presents a great diversity of application, in use for clean contaminated water from domestic or industrial use. Having various configurations convenient for specific use, situations and adequacy, this review aims to show the various aspects and forms of these systems directing the writing in a shed little explored in literature: removing potentially toxic metals (PTM) from contaminated water. It will be dealt with concepts, perspectives and types of use of constructed wetlands for the case of PTM. The text also covers the major removal processes of MPT occurring in soils and aquatic macrophytes that are used to compose these systems besides presenting the mechanisms of capture and translocation of these metals by plants that are used.

Key-words: Constructed *wetlands*, potentially toxic metals, aquatic macrophytes.

¹Parte da tese de Doutorado em Química – Área de concentração Química Analítica no Programa de Pós-graduação em Química, ICE, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.

²MSc, aluno de doutorado do programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas.

³ Acadêmico do curso de Farmácia da Universidade Federal do Amazonas

⁴Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas –Depto Química, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas e-mail: gsantana@ufam.edu.br.

Introdução

As *wetlands* naturais são atribuídas a um termo genérico utilizado para definir um universo de *habitats* úmidos que estão sujeitos a inundações periódicas ou permanentes. Elas mantêm o solo suficientemente saturado de água o que permite o crescimento de macrófitas (Figura 2). Esses ecossistemas aquáticos são encontrados em todos os continentes, com exceção da Antártica (USEPA, 2003).

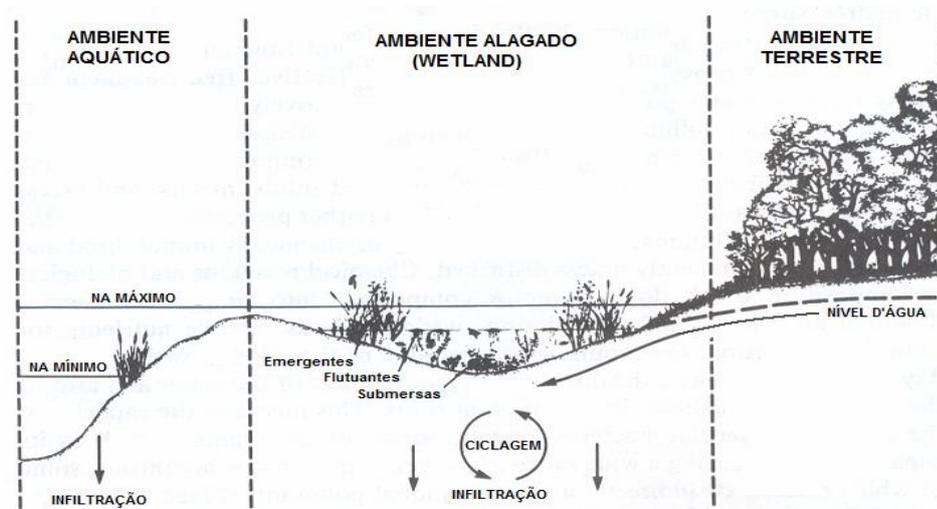


Figura 2: Perfil esquemático de uma *wetland* natural.
Fonte: Adaptado de Hammer (1989)

As *wetlands* recebem muitos nomes na literatura, como pântanos, brejos, charcos ou simplesmente terras alagadas; em termos ambientais são conhecidas como *wetlands* naturais (KADLEC e WALLACE, 2009). Independente da denominação é consenso na literatura que as *wetlands* naturais exercem diversas funções no ambiente, como: i) regular a inundação (reduzindo o seu pico), detendo águas provenientes de tempestades; ii) proteger margens de lagos e áreas da costa de ações erosivas das ondas e efeitos de tempestades; iii) promover melhoramento da qualidade da água; e iv) reter ou transformar o excesso de nutrientes, sólidos suspensos e metais traços. Além disso, proporcionam componentes como locais de nidificação, de proteção e *habitats* para a vida selvagem (KADLEC e WALLACE, 2009).

As *wetlands* naturais são importantes para regular o fluxo hidrológico, a produtividade biológica e o ciclo biogeoquímico. Participam dos processos físicos, químicos e biológicos que

tratam naturalmente efluentes produzidos na natureza (Figura 3). As raízes das plantas que crescem nas *wetlands* naturais, além de absorver nutrientes os nutrientes pelas plantas, contribuem no processo de resistência a inundações (CEBALHOS et al., 2001).



Figura 3: Alguns processos e características de uma *wetland* natural.
Fonte: Beachwood Historical Alliance (2009)

Algumas *wetlands* naturais são consideradas vitais na manutenção da biodiversidade do planeta, pois se encontram inseridas dentro dos maiores ecossistemas naturais responsáveis pela reciclagem do carbono, nitrogênio, fósforo, além de metais traço. Por exemplo, manguezais, que ocupam grande faixa do litoral brasileiro, a bacia do rio Amazonas, o Pantanal Mato-Grossense, etc.

Neste artigo de revisão as *wetlands* construídas, um sistema de tratamento de águas residuais que mimetizam as *wetlands* naturais, são estudadas sob o ponto de vista de publicação, conceitos e aplicações. Esses sistemas foram introduzidos por dois notáveis pesquisadores alemães Dr Käthea Seidel e Dr. Reinhold Kickuth nas décadas de 60 e 70, respectivamente (ZHI e JI, 2012). As *wetlands* construídas mostraram ser um método sustentável e energeticamente eficiente para purificar águas residuais urbanas e agrícolas, esgotos domésticos, água de drenagem de minas, etc. (USEPA, 2000, WEBER et al., 2008; ZHANG et al., 2008; NYQUIST e GREGER, 2009).

Wetlands Construídas

As *wetlands* construídas têm como objetivo principal simular as condições ideais de tratamento, com as seguintes vantagens: oferecer flexibilidade quanto à escolha do local de implantação; condições de otimização da eficiência de remoção de matéria orgânica, nutrientes; maior controle sobre as variáveis hidráulicas e facilidade de manejo da vegetação escolhida para compor os sistemas (SOLANO et al., 2004).

Os sistemas *wetlands* construídos são aplicados na remoção de contaminantes orgânicos; retirada de nutrientes responsáveis pelo eutrofização, água pluvial, escoamento da agricultura, em processos de mineração e esgotos domésticos e industriais (ODUM, 2000). A literatura mostra que houve significativa evolução do uso das *wetlands* construídas em vários países, conforme mostrado na Tabela 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 4 (HAFEZNEZAMI et al., 2012). Esse fato aliado ao atrativo da autosustentabilidade são fatores positivos que incentivam o uso desses sistemas para a descontaminação de ambientes poluídos e melhoria da qualidade para a vida dos seres humanos (SI et al., 2011).

Tabela 1: Total de publicação sobre *wetlands* no período de 1991-2008

Ordem	Pais	Total	%	Ordem	Pais	Total	%
1	EUA	6993	51,6	16	África do Sul	165	1,2
2	Canada	1359	10,0	17	Suíça	164	1,2
3	Inglaterra	862	6,4	18	Finlândia	137	1,0
4	Austrália	656	4,8	19	Dinamarca	136	1,0
5	Alemanha	541	4,0	20	Grécia	128	0,9
6	China	489	3,6	21	Argentina	125	0,9
7	França	421	3,1	22	Bélgica	120	0,9
8	Espanha	404	3,0	23	México	115	0,8
9	Holanda	398	2,9	24	República Tcheca	101	0,7
10	Suécia	302	2,2	25	Rússia	99	0,7
11	Japão	275	2,0	26	Coreia do Sul	92	0,7
12	Índia	262	1,9	27	Polônia	91	0,7
13	Itália	206	1,5	28	Turquia	77	0,6
14	Brasil	202	1,5	29	Hong Kong	71	0,5
15	Nova Zelândia	194	1,4	30	Austria	70	0,5

Fonte: Zhang et al. (2012).

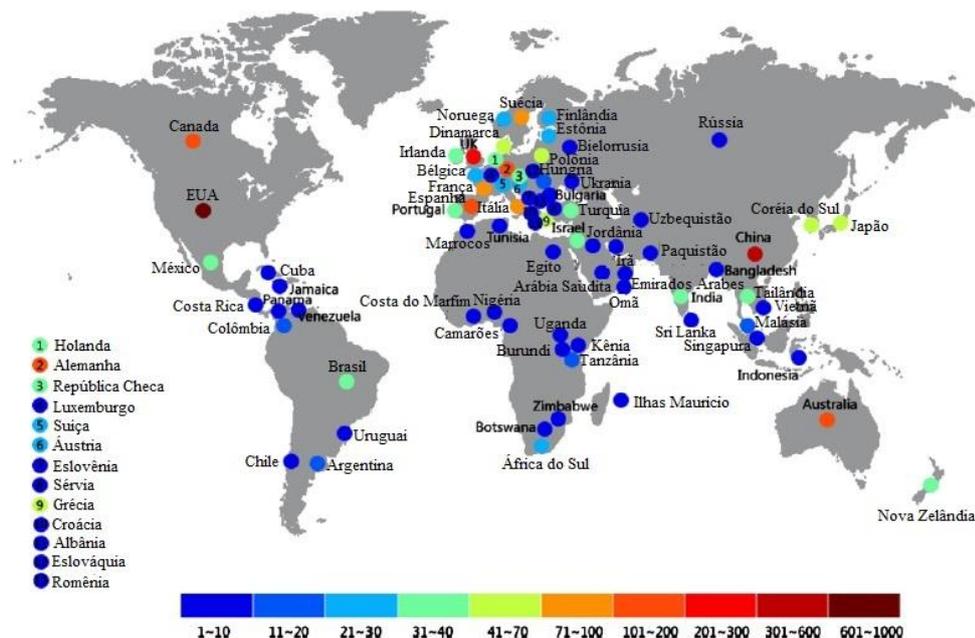


Figura 4: Evolução das publicações sobre *wetlands* período de 1991 a 2011.

Fonte Zhi e Ji (2012).

Embora a grande maioria dos sistemas utilizados seja voltada para a remoção de compostos nitrogenados e fosforados, a literatura mostra que as *wetlands* construídas apresentam alto desempenho para remover MPT. Uma das principais características das *wetlands* construídas é que a maioria das plantas estocam os metais nas raízes; geralmente são usadas para realizar extração, volatilização e imobilização de metais; possuem uma tolerância inata ao MPT. Segundo Adams et al.(2012) ainda não foram identificadas plantas que são hiperacumuladoras. Por outro lado, os dados obtidos por Soda et al. (2012) mostra que existem algumas plantas que são hiperacumuladoras.

A qualidade do tratamento de purificação é garantida após a água contaminada passar por diversos processos físicos, químicos e biológicos (ZHANG et al., 2012). A literatura registram que já existem grande quantidades de plantas e substratos usados para remover MPT, conforme é mostrado na Tabela 2 (CHEN et al., 2009).

Tecnicamente as *wetlands* construídas são modelos projetados de tratamento de efluentes que visam à maximização do potencial e da melhoria da qualidade das águas residuais, utilizando energia solar como fonte predominante durante o processo. Os sistemas construídos distinguem

dos naturais por terem fatores ambientais que possam ser controlados (DUARTE, 2002). Dentre os quais podem ser citados:

- Necessidade de grande área de instalação quando o volume de efluente a ser tratado é muito elevado;
- Dificuldade de produzir efluentes totalmente livre de poluentes;
- Natureza biológica, como ataque de insetos e variações sazonais, como períodos de seca e grande chuva influenciam na qualidade do efluente das *wetlands*;
- Manejo da vegetação pode ser um fator desfavorável, uma vez que é preciso proceder ao corte e destino da biomassa, quando do crescimento das plantas além dos níveis operacionais ou de sua morte e;
- Transferência de poluentes, promovida pelas *wetlands* entre os meios há uma possível contaminação do ar e a da água por volatilização e alguns poluentes, como MPT, podem se acumular nos sedimentos do solo.

Tabela 2: Exemplos de plantas usadas nas *wetlands* construídas para remover MPT

Planta	MPT	Referência
<i>Scripus californicus</i>	Cd, Cu e Zn	Hafeznezamiet al. (2012)
<i>Betula populifolia</i>	Zn, Cu eAs	
<i>Rhus copallinum</i>	Zn e Cu	Qian et al. (2012)
<i>Polygonum cuspidatum</i>	Cu e As	
<i>Artemisia vulgaris</i>	Cu	
<i>Alternanthera philoxeroides, Zizania latifolia, Echinochloa crusgalliandPolygonum hydropiper, accumulated</i>	Cd, Pb e Zn	Liu et al. (2007)
<i>Cyperus haspan</i>	Fe, Mn e Zn	Akinbile et al. (2012)
<i>Cyperusspp. (Colocasia esculenta)</i>	As	Nakwanit et al. (2011)
<i>Phragmites australis</i>	Cr ⁶⁺ e Cr ³⁺	Fibbiet al. (2012)
<i>Lemna Minor</i>	Pb, Cu, Cd e Zn	Sekomo et al. (2012)
<i>Typhalatifolia L., Phragmites australisL</i>	Sb, Cd, Sn, Li, Se, e V	Calijuri et al., (2011), Grisey et al. (2012)

Tipos de Wetlands Construídos

As *wetlands* construídas podem ser divididas em dois tipos básicos (Figura 5).



Figura 5: Tipos de *Wetlands* construídos
Fonte: Kadlec e Wallace (2009)

Wetlands Construídas de Fluxo Superficial

As *wetlands* de fluxo superficial são caracterizadas por possuírem a lâmina de água acima da superfície do solo e as plantas se apresentam enraizadas ou não na camada de sedimento na base da coluna de água (Figura 6). Esteticamente assemelham-se com as *wetlands* naturais, sendo muito apropriadas para tratar efluentes terciários.

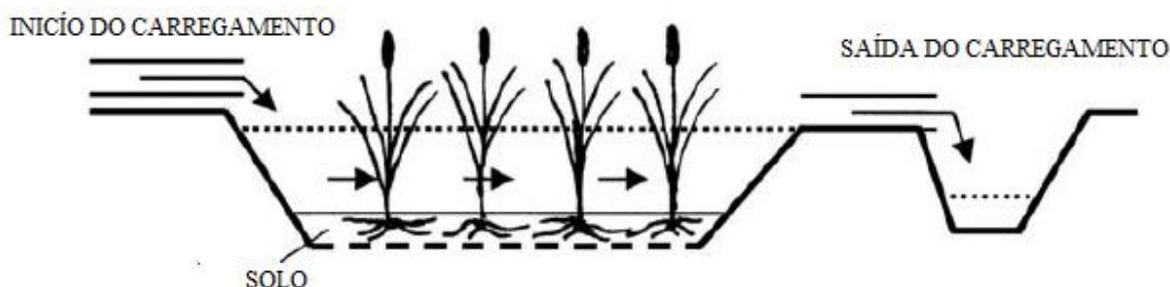


Figura 6: Esquema de uma *Wetland* de fluxo superficial com macrófitas emergentes.
Fonte: VYMAZAL (2007)

O ambiente dessas *wetlands* é geralmente aeróbio próximo à superfície da água, tendendo para condições anóxicas em direção ao fundo da unidade de tratamento. Essa peculiaridade é importante para remover nitrogênio do efluente (MONTEIRO, 2009).

As *wetlands* de fluxo superficial são utilizadas para remediar solos argilosos com baixa permeabilidade e terrenos com declividade reduzida. A alta eficiência hidráulica - ou baixa velocidade de fluxo e alto tempo de retenção hidráulico—aliada as boas condições de sedimentação fazem com que a quantidade de matéria orgânica e sólidos em suspensão seja muito elevada nessas *wetlands* (RAN et al., 2004). Geralmente, elas são colonizadas por insetos,

moluscos, peixes, anfíbios, répteis, pequenas aves e mamíferos, sendo recomendadas para tratar águas pluviais urbanas, agrícolas, industriais, entre outras (KADLEC e WALLACE, 2009).

Wetlands Construídas de Fluxo Subsuperficial

As *wetlands* construídas de fluxo subsuperficial consistem em tanques preenchidos por cascalho, material arenoso ou argiloso, plantados com macrófitas com pequenas inclinações para o efluente percolar no sentido horizontal ou vertical (HALVERSON, 2004). A sua maior aplicação é no tratamento secundário e/ou polimento de esgotos domésticos em áreas periféricas aos centros urbanos e áreas rurais, águas de chuva, efluentes da agroindústria e lodo oriundo de estação de tratamento de esgotos domésticos (LIÉNARD, 2005). As *wetlands* de fluxo subsuperficial adaptam-se em diferentes situações e arranjos, apresentando bom desempenho no tratamento de efluentes.

Nos sistemas de fluxo subsuperficial, o processo de depuração e transformação dos componentes físicos, químicos e biológicos dos efluentes ocorre com uma combinação de elementos e mecanismos. O princípio básico é a formação de biofilme aderido a um meio de suporte e raízes das plantas (Figura 7). Nesses sistemas, a depuração da matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação são realizadas por microrganismos aeróbios e anaeróbios. E o oxigênio é suprido pelas macrófitas e pela difusão atmosférica (VYMAZAL e ŠVEHLA, 2012). Essas fizeram com que esses sistemas fossem muito utilizadas para remover contaminantes orgânicos (VYMAZAL, 2011).

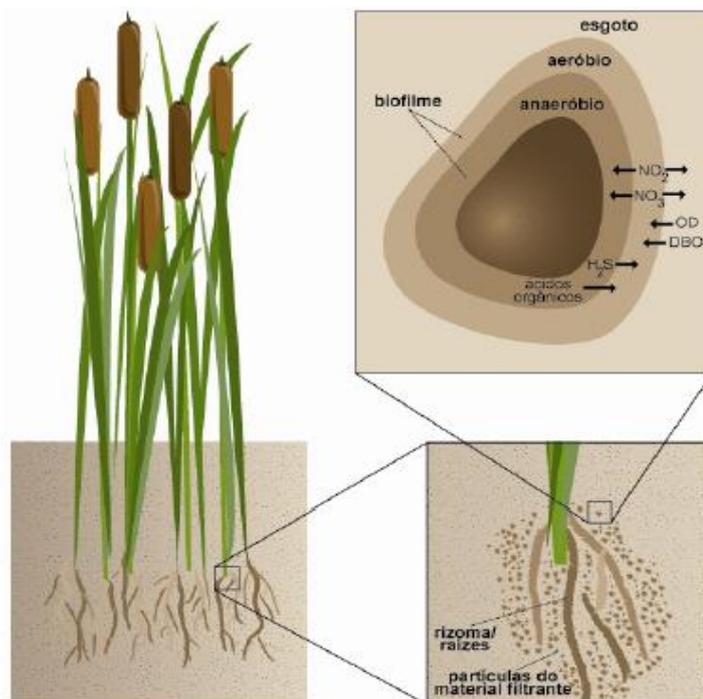


Figura 7: Representação esquemática da formação do biofilme.
Fonte: Olijnyk, 2008.

Nas *wetlands* subsuperficial de fluxo horizontal, o efluente é adicionado através de uma área denominada de zona de entrada e percola através dos poros do material filtrante, em um caminho mais ou menos horizontal até alcançar a zona de saída (Figura 8). Durante o percurso, o efluente entra em contato com zonas aeróbicas, anóxicas e anaeróbicas. As zonas aeróbicas ocorrem perto das raízes e rizomas. Durante a passagem do efluente pela rizosfera, ocorre a degradação do mesmo pela ação dos microrganismos e pelos processos físicos e químicos (IWA, 2000).

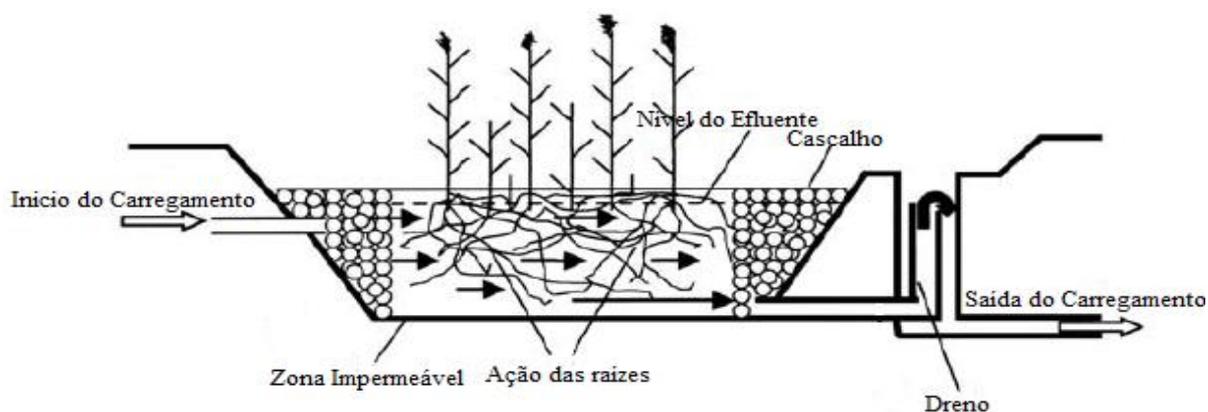


Figura 8: Esquema de uma *wetland* subsuperficial de fluxo horizontal.
Fonte: VYMAZAL (2007)

Já as *wetlands* subsuperficiais de fluxo vertical possuem muitas variações quanto as suas características (Figura 9). Os tipos mais comuns empregam o escoamento superficial de entrada como configuração de única passagem para o aporte de efluente em sua entrada (KADLEC e WALLACE, 2009).

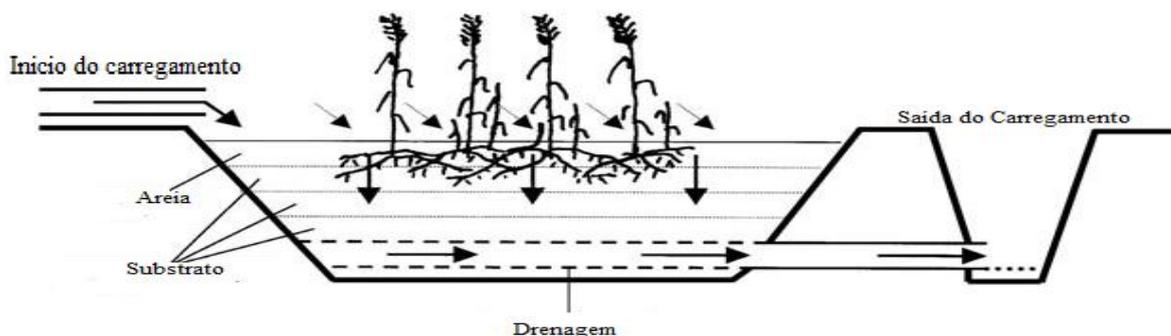


Figura 9: Esquema de uma *wetland* subsuperficial de fluxo vertical.
Fonte: VYMAZAL (2007)

Esses sistemas são muito semelhantes aos filtros de areia com dosagem de efluente intermitente, além disso, o fluxo ascendente, com a finalidade de minimizar a transferência de oxigênio para tratar resíduos de alta resistência e oxidar amônia (AUSTIN e LOHAN, 2005).

Outras variações desses sistemas empregam o processo inverso, ou seja, o uso de água sobrenadante para bloquear o transporte de oxigênio com o intuito de criar condições anóxicas na camada inferior. Essa característica cria condição redutora que promove a química adequada ao enxofre no auxílio da imobilização dos MPT (YOUNGER et. al., 2002). Geralmente, as *wetlands* subsuperficiais de fluxo vertical apresentam boa capacidade para remediar sistemas aquáticos contaminados. Além disso, as plantas utilizadas têm boa tolerância e absorção de MPT (YADAV et al., 2012).

Plantas usadas nas Wetlands de Fluxo Superficial

As macrófitas aquáticas são as espécies mais utilizadas segundo o *International Biological Programme* (IBP). IWA (2000) destaca que a escolha da macrófita está relacionada à tolerância da planta quanto aos ambientes saturados de água (ou efluente), seu potencial de crescimento, à presença destas plantas nas áreas onde o sistema será implantado, pois assim as

macrófitas serão adaptadas às condições climáticas da área em questão, bem como o custo do plantio e manutenção. Na prática o critério de escolha de qual macrófita utilizar nos sistemas de tratamento está associado à disponibilidade da espécie na região onde será implantado o sistema. A Tabela 3 destaca, resumidamente, as ações atribuídas à escolha da macrófita.

A utilização de qualquer tipo de vegetação nos sistemas tipo *wetlands* não deve ocorrer assim como também de espécies aleatórias, uma vez que a espécie “aleatória” não conseguirá sobreviver ou manter sua taxa de crescimento. Ao entrar em decomposição, tanto as macrófitas quanto as “aleatórias”, retornam ao meio e conseqüentemente ao líquido, nutrientes e material orgânico, algo indesejável (MONTEIRO, 2009).

Tabela 3: Papel das macrófitas nas *wetlands* construídas

Parte componente da macrófita	Ação de auxílio nas <i>Wetlands</i>
Parte aérea (tecidos)	Atenuação da luminescência = redução do crescimento de fitoplâncton; Potencial estético-embelezamento paisagístico; Armazenamento de nutrientes
Tecidos da planta em contato com a água (efluente)	Promoção da filtração; Dispõem grande área para aderência de microrganismos; Liberação de oxigênio devido a fotossíntese = aumento na taxa de degradação aeróbia da matéria orgânica; Retirada de nutrientes (orgânicos e inorgânicos).
Raízes e rizomas em contato com o solo	Prevenção contra erosão; Liberação de oxigênio = auxilia a degradação aeróbia da matéria orgânica e na nitrificação; Retirada de nutriente

Fonte: Adaptado de Brinx (1997).

Três macrófitas aquáticas estão entre as mais empregadas nos sistemas *wetlands* construídas: *Phragmites australis*, *Typha sp.* e *Juncus sp.* Segundo Fibbi et al. (2012) as três espécies de macrófitas emergentes possuem uma rápida taxa de crescimento, notadamente para a *Phragmites australis*, que possui crescimento muito rápido e denso, e o *Juncus sp.*, que apresenta uma taxa de crescimento variando de moderado a rápido.

Remoção de MPT nas Wetlands

O mecanismo de remoção de MPT ocorre em três principais compartimentos de uma *wetland*, isto é: a) solo e substrato; b) hidrologia e 3) vegetação. A água está geralmente presente na superfície ou dentro das raízes por todo o período de remoção. A hidrologia é provavelmente a forma mais simples e determinante de uma *wetland*, pois estabelece e mantém as espécies de plantas, além de participar dos processos que ocorrem na *wetland*. No compartimento hidrologia também contem poligantes heterogêneos, como ácidos húmicos (ou tânicos) e fúlvicos, oxidróxidos de metais amorfos, argilas, bactérias, partículas em suspensão etc. Durante o processo de remoção, processos biogeoquímicos ocorrem na *wetland* cujos principais resultados são formação de condições anaeróbicas que influenciam diretamente o solo, saturando-o (SHEORAN e SHEORAN, 2006).

Os solos consistem de material naturalmente não consolidado, que é capaz de sustentar a vida das plantas. Nas *wetlands*, os solos são considerados hídricos, pois estão saturados, inundados ou em tanques durante o processo de remediação da água contaminada. Essa característica faz com que as plantas cresçam nos solos em condições anaeróbicas. De modo geral, os vários processos são ilustrados na Figura 10 (HALVERSON, 2004).

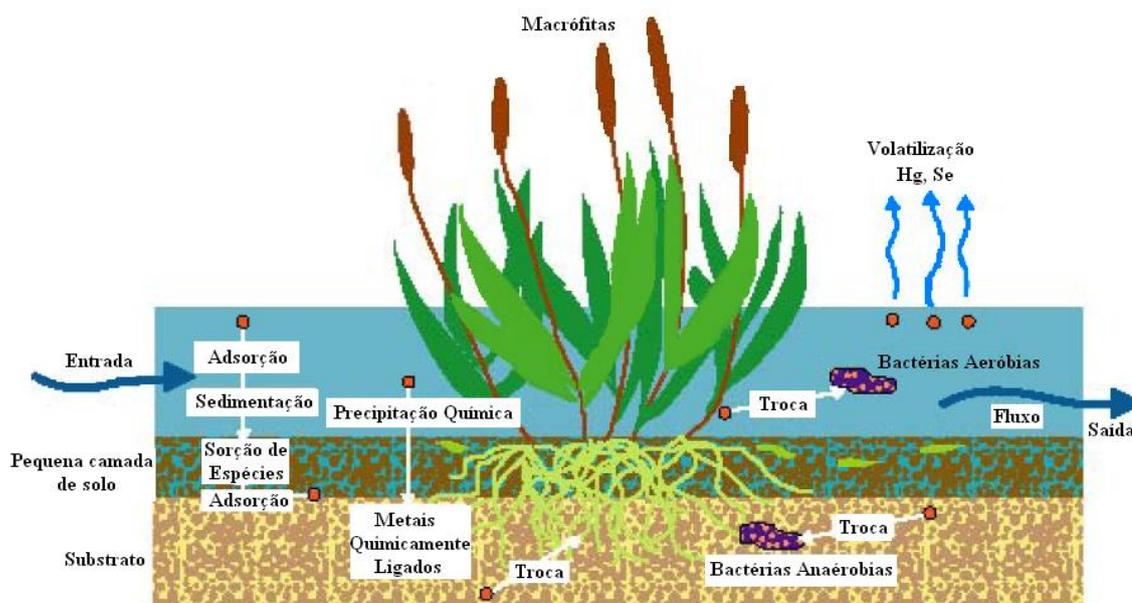
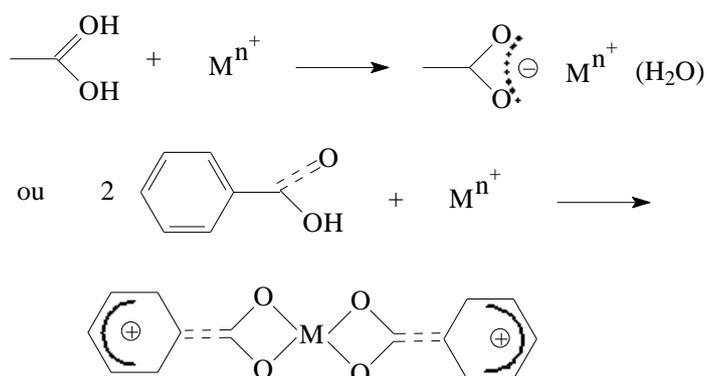


Figura 10: Alguns mecanismos de remoção de MPT nas *wetlands*.

Fonte: HALVERSON, 2004.

Necessariamente a remoção de MPT nas *wetlands* depende de suas interações no ambiente aquático. Em solução os MPT estão geralmente na forma iônica ou complexando com ligantes orgânicos; incorporados à biota; adsorvido nas partículas coloidais minerais ou orgânicas; agregados aos solos/sedimentos (AGUIAR e NOVAES, 2002). Os complexos organometálicos são formados por ligantes que envolvam os grupamentos carbonílicos, quinônicos, carboxilas:



Já o processo de troca iônica ocorre geralmente os grupamentos aluminol (~O-H) que fazem parte das camadas octaedrais dos argilominerais do tipo 1:1, 2:1 e 2:1:1. Esse processo aumenta em função do tipo de argilomineral, assim tem-se a seguinte ordem 2:1:1 > 2:1 > 1:1. A capacidade de troca dos grupos aluminol está diretamente relacionada ao pH:



No ambiente aquático contaminado a interconversão entre as diferentes formas é dependente, principalmente, das condições de pH. Além disso, a força iônica, temperatura, presença de ligantes disponíveis, velocidade das correntezas e da atividade biológica também influenciam a interação metal/argilo mineral e conseqüentemente na imobilização de MPT (BAI et al., 2012).

A concentração dos MPT chega a ser, muitas vezes, maior nos solos/sedimentos em suspensão do que na coluna d'água (HAFEZNEZAMI et al., 2012). Destaca-se o tamanho da

partícula que também exerce influência direta nas reações químicas envolvidas na remoção dos MPT nas *wetlands* construídas (ZHANG et al., 2012). Outra variável importante no processo de remoção de MPT nas *wetlands* construídas é a presença de formas de enxofre. Os sulfetos e sulfatos são responsáveis pela precipitação de metais potencialmente (WU et al., 2012). A Figura 11 mostra uma representação esquemática do papel das formas de enxofre nas *wetlands* construídas.

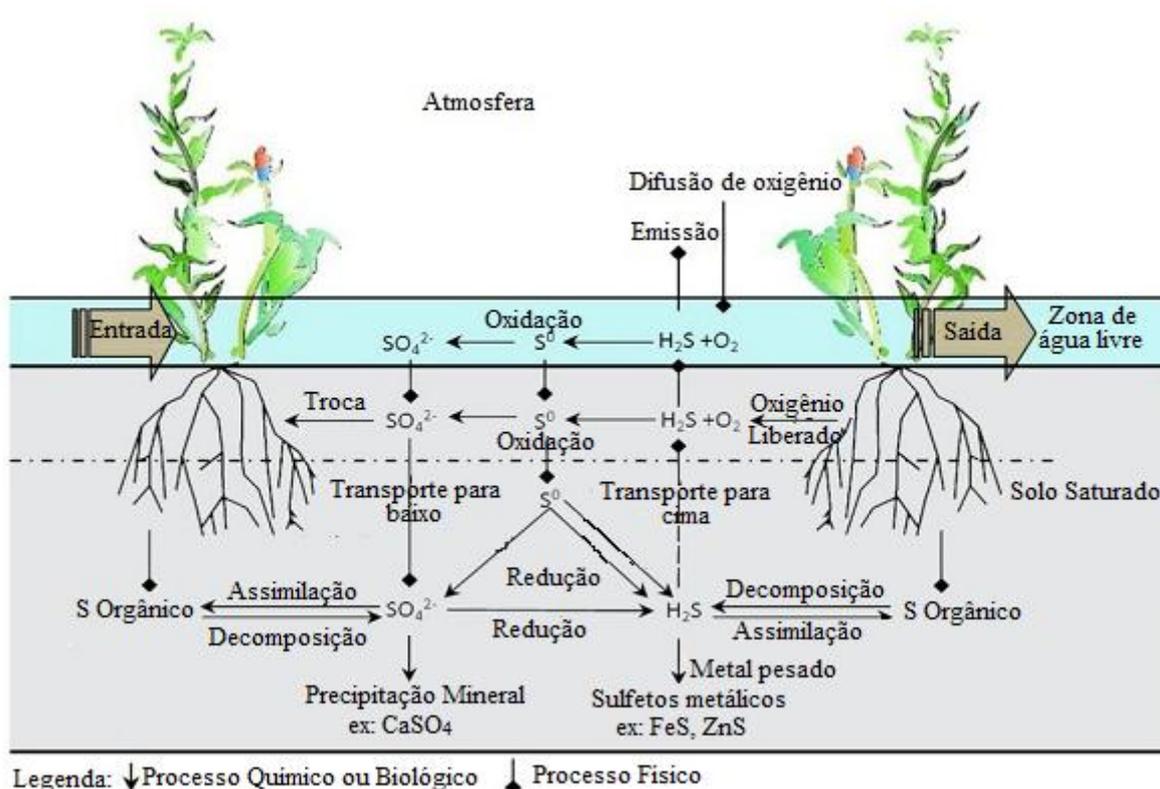


Figura 11: Papel das formas de enxofre nas *wetlands* construídas.

Fonte: WU et al. (2012)

Uma vez no solo/sedimentos os MPT se distribuem pelos diversos componentes, que operacionalmente são conhecidos como fração trocável, oxídica, orgânica, residual (DILUCA et al., 2011; XIAO et al., 2012)

Sorção na matéria orgânica e reações de precipitação dos metais

Um dos muitos mecanismos de remoção de MPT que ocorrem nas *wetlands* é a sorção. A sorção é definida como a transferência de íons da fase líquida ou da fase solúvel para a sólida nos solos das *wetlands* (IRTC, 2003). A sorção inclui dois tipos básicos de processos: a adsorção e precipitação (SHEORAN e SHEORAN, 2006).

No solo das *wetlands* a matéria orgânica encontrada é formada pela decomposição biológica e enzimática de animais e vegetais presentes no ambiente. Compostos húmicos e fúlvicos são formados por vários grupos funcionais como aldeídos, cetonas e carboxilas que conferem uma reatividade em função das cargas negativas que surgem das interações existentes nessas moléculas. Essas cargas negativas são capazes de adsorver cátions mono, di e trivalente como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} . Em função do seu grau de fracionamento, a matéria orgânica tem uma superfície específica muito grande apresentando assim uma capacidade de troca iônica elevada que depende, assim como os alumossilicatos, do pH do meio (SHEORAN e SHEORAN, 2006). À medida que o pH aumenta os íons H^+ são liberados, deixando uma carga negativa na estrutura da molécula facilitando assim a adsorção de cátions de MPT.

No caso das precipitações dos MPT essas ocorrem principalmente por meio de interações com compostos derivados do enxofre e carbonato, que são inseridos dentro das *wetlands* construídas. Quantidades elevadas de enxofre entram na atmosfera por meio das fontes industriais e naturais retornando a superfície terrestre como ácido sulfúrico sendo que, uma vez inseridos no ambiente aquático, sofrem uma série de processos de interconversão nos diversos compartimentos. Os carbonatos derivam principalmente da solubilização do CO_2 atmosférico na superfície do meio aquático. Nesse ambiente prevalecem três formas desses compostos que também dependem do pH: CO_2 livre, HCO_3^- e CO_3^{2-} (KADLEC e WALLACE, 2009).

Os MPT ao entrarem em contato com esses íons sofrem precipitações formando compostos que dependem da forma iônica existente no ambiente contaminado, alguns desses compostos são mostrados na Tabela 4. Nas *wetlands* construídas a reação de precipitação é considerada um dos principais processos na dinâmica de remoção de MPT onde uma série reações secundárias são formadas (LIU et al., 2010)

Tabela 4: Principais formas insolúveis dos MPT produzidas nas *wetlands*

MPT	Forma insolúvel
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$
	$\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$
Ni	$\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{NiS}$
Cd	$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS}$
	$\text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CdCO}_3$
Zn	$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}$
	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{ZnCO}_3$
Hg	$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}$

Fonte: HALVERSON (2004)

Troca com as raízes das plantas e seu mecanismo

Muitos são os trabalhos expondo os mecanismos de absorção dos MPT e vários modelos já foram desenvolvidos no sentido de explicá-los. Kochian (1983) sugere, por exemplo, que a redutase férrica estaria presente na membrana plasmática, facilitando a absorção de Fe^{2+} em dicotiledôneas. Esta enzima seria a responsável pela abertura do canal de Ca^{2+} , permitindo a absorção do próprio Fe^{2+} e de outros íons divalentes. A literatura cita a possibilidade de competição iônica em termos de absorção radicular, evidenciando que os transportadores não são altamente específicos (RYAN et al., 1997).

Há relatos que muitos MPT são removidos por ligantes de baixo e alto peso molecular dentro das células vasculares dos tecidos vegetais, especialmente ligantes derivados do enxofre como, por exemplo, fitoquelantes que são proteínas derivadas de glutathione e transportados até as partes aéreas dos vegetais permanecendo imóveis nesse local (LUGON-MOULIN et al. 2004).

A maioria dos MPT que entram na planta é mantida em células das raízes, onde são descontaminados por complexação com aminoácidos, ácidos orgânicos ou ligação metal-peptídeos e/ou seqüestrado em vacúolos que são os limitantes para a translocação dos MPT até as folhas, fato percebido nas espécies acumuladoras hipertolerantes (HALL, 2002).

Rascio e Navario-Izzo (2011) afirmam que as hiperacumuladoras são distintas das não hiperacumuladoras por meio de três características básicas: a) capacidade de captura dos metais pelas raízes; b) uma rápida translocação dos metais na raiz e c) grande capacidade de

armazenamento dos metais nas folhas. Os mecanismos de absorção de MPT foram elaborados por meio fisiológico comparativo entre as hiperacumuladoras e as não hiperacumuladoras (Figura 12) sendo o processo regido por genes comuns nos dois tipos de plantas e que são expressas de formas diferentes e regulamentadas nas duas espécies.

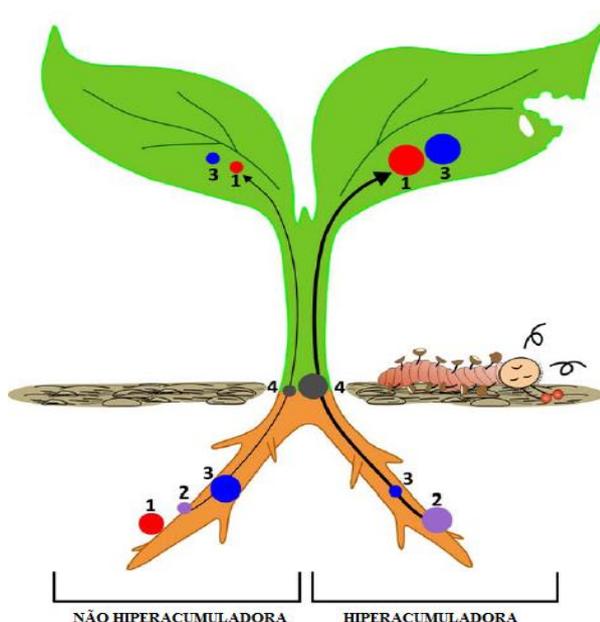


Figura 12: Mecanismos de envolvidos na absorção de MPT pelas plantas Hiperacumuladoras e não Hiperacumuladoras.(1) Ligação com as paredes das células; (2) Absorção pela raiz; (3) Quelação no citoplasma ou apreensão nos vasúolos; (4) Traslocação. Os pontos indicam os órgãos da planta em que os diferentes mecanismos ocorrem e os tamanhos dos pontos o nível de cada um deles. De acordo com a concentração dos MPT as plantas tornam suas folhas venenosas para herbívoros.

Fonte: RASCIO E NAVARIO-IZZO (2011).

Assunção et al., (2010) em estudos comparativos entre as espécies *Caerulescens t.* (hiperacumuladora) *Halleri a.*(não hiperacumuladora) revelaram que a absorção de Zn, Cd e Ni é realizada por genes pertencentes ao ZIP (Zn-regulado transportador Proteínas Ferro-regulado transportador) que codifica para a membrana plasmática a presença desses elementos e realiza seu transporte (Figura 13).

Dependendo do metal há uma maior afinidade pelos genes que irão capturá-lo e traslocá-lo sucessivamente para as folhas da planta (ASSUNÇÃO et al., 2010). Nesse sentido podem-se citar, por exemplo, os transportadores de fosfato e sulfato com afinidade respectivamente para arsênio V e selênio, HMA4 (Transportador de metal pesado de ATPases) para Cd e Zn, NIP

Referências

ADAMS, A., RAMN, A., HODGKINS, D. How do the plants used in phytoremediation in constructed wetlands, a sustainable remediation strategy, perform in heavy-metal-contaminated mine sites? **Water and Environment Journal**, 2012:1-14.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.6B, p.1145-1154, 2002.

AKINBILE, C. O., YUSOFF, M. S., ZUKI, A.Z.A. Landfill leachate treatment using sub-surface flow constructed wetland by *Cyperus haspan*. **Waste Management**, v. 32, p. 1387-1393, 2012.

ASSUNÇÃO, A.G.L.; Arabidopsis thaliana transcription factors bZIP19 and bZIP23 regulate the adaptation to zinc deficiency. **Proceedings of National Academy Sciences**.v.107, p.10296-10301, 2010.

AUSTIN, D.C.; LOHAN, E. **Patent: Tidal vertical flow wastewater treatment systems and method**. United States US. B2. 2005.

BAI, J., XIAO, R., ZHANG, K., GAO, H. Arsenic and heavy metal pollution in wetlands soils from tidal freshwater and salt marshes before and after the flow-sediment regulation regime in the yellow River Delta, China. **Journal of Hydrology**, v.450-451,p. 244-253, 2012.

BEACHWOOD HISTORICAL ALLIANCE, 2009. Disponível em <http://beachwoodhistoricalalliance.files.wordpress.com/2009/03/wetlands-diagram.jpg>, Acesso em 23 de Fevereiro de 2010.

BRIX, H. Do machophytes play a role in *constructed* treatment wetlands? **Water Science Technology**. v.35, p.11-17, 1997.

CALIJURI, M. L.; SANTIAGO, A. F.; NETO, R. F. M.; CARVALHO, I. C. Evaluation of ability of a natural wetland to remove heavy metlas generated by runways and other paved áreas na airport complex in Brazil. **Water Air Soil Pollution**.v.219, p.319-327, 2011.

CEBALHOS, B.S.O.; OLIVEIRA, H.; MEIRA, S.M.B.S.; KONING, A.; GUIMARÃES, A.O.; SOUZA, J.T. **River water quality improvement by natural and constructed wetland systems in the tropical semi-arid region of northeastern Brazil**. Water Science and Technology, v.44, n. 11/12, p.599-605, 2001.

CHEN, M.; TANG, X.; YU, Z. Study on the Metals Removal Efficiencies of Constructed Wetlands with Different Substrates.**Journal Water Resource and Protection**.v-1, p. 1-57, 2009.

DI LUCA, G. A., MAINE, M.A., MUFARREGE, M.M., HADAD, H.R., SÁNCHEZ, G.C., BONETTO, C. A. Metal retention and distribution in the sediment of a constructed wetland for industrial wastewater treatment. **Ecological Engineering**, v. 37, p.1267-1275, 2011.

DUARTE, S. **Estudo das potencialidades das zonas húmidas artificiais no tratamento de efluentes aquícolas**. 2002. 44p. Trabalho de conclusão de Curso – Instituto Superior Técnico, 2002.

FIBBI, D., DOUMETT, S., LEPRI, L., CHECCHINI, L., GONNELLI, C., COPPINI, E., BUBBA, M. D. Distribution and mass balance of hexavalent and trivalent chromium in a subsurface, horizontal flow (SF-h) constructed wetland operating as post-treatment of textile wastewater for water reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v.199-200, p. 209-216, 2012.

GRISEY, E., LAFFRAY, X., CONTOZ, O., CAVALLI, E., MUDRY, J., ALEYA, L. The bioaccumulation performance of reeds and cattails in a constructed treatment wetland for removal of heavy metals in landfill leachate treatment (Etueffont, France). **Water Air Soil Pollution**, v. 223, p.1723-1741, 2012.

HAFEZNEZAMI, S., M.ASCE, J. K., REDMAN, J. Evaluating removal efficiency of heavy metals in constructed wetlands. **Journal of Environmental Engineering**, 2012, 138: 475-482.

HAFEZNEZAMI, S.; M.ASCE, J.K.; REDMAN, J. **Evaluating Removal Efficiency of Heavy Metals in Constructed Wetlands**. *Journal of Environmental Engineering*, v.138, p.475-482, 2012.

HALL, J.L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. **Journal Experimental Botany**.v.53, p.1-11, 2002.

HALVERSON, N.V. **Review of Constructed Subsurface Flow vs. Surface Flow Wetlands**. U.S. Department of Energy Under. USA. 42p. 2004.

ITRC – Interstate Technology e Regulatory Council. **Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands**. New Jersey: ITRC, 2003. 199 p.

IWA – International Water Association. **Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation**. **Scientific and Technical Report No.8**. London, England: IWA Publishing, 2000. 156 p.

KADLEC, R.; WALLACE, S.D. **Treatment wetlands**. Boca Raton: Lewis Publishers. 2009, 1016 p.

KOCHIAN, L. V. Zinc in soils and plants. In: ROBSON, A. D. (Ed.). **Zinc absorption from hydroponic solutions by plant roots**. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic, 1983. p.45-47.

LIÉNARD, A. *Wetlands systems for water pollution control IX*: Preface. **Water Science Technology**.v.51, n.9, 2005.

LIU, J., DONG, Y., XU, H., WANG, D., XU, J. Accumulation of Cd, Pb and Zn by 19 wetland plant species in constructed wetland. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p.947-953, 2007.

LIU, J., LI, G., SHAO, W., XU, J., WANG, D. Variations in uptake and translocation of copper, chromium and nickel among nineteen wetlands plant species. **Pedosphere**, v. 20(1), p. 96-103, 2010.

LUGON-MOULIN, N.; ZHANG, M.; GANDANI, F.; KOLLER, R. L.; KRAUSS, M.; WAGNER, G.J. Critical review of the science and options for reducing cadmium in tobacco (*Nicotiana tabacum L.*) and other plants. **Advance Agronomy**.v.83, p.111-180, 2004.

MONTEIRO, R.C.M. **Viabilidade técnica do emprego de sistemas tipo “wetlands” para tratamento de água cinza visando o reúso não potável**. São Paulo: USP, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, 2009.

NAKWANIT, S., VISOOTTIVISETH, P., KHOKIATTIWONG, S., SANGCHOOM, W. Management of arsenic-accumulated waste from constructed wetland treatment of mountain tap-water. **Journal of Hazardous Materials**, v.185,p. 1081-1085, 2011.

NYQUIST, J., GREGER, M. A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage. **Ecological Engineering**, v.35 (5), p.630–642, 2009.

ODUM, H.T. **Heavy metals in the environment – Using wetlands for their removal**. Lewis Publishers. 2000, 326p.

OLIJNYK, D.P. **Avaliação da nitrificação e desnitrificação de esgoto doméstico empregando filtros plantados com macrófitas (wetlands) de fluxo vertical e horizontal – sistemas híbridos**. Santa Catarina:(UFSC). Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

QIAN, Y., GALLAGHER, F. J., FENG, H., WU, M. A geochemical study of toxic metal translocation in an urban brownfield wetland. **Environmental Pollution**, v.166, p. 23-30, 2012.

RAN, N.; AGAMI, M.; ORON, G.: A pilot study of constructed wetland using duckweed (*Lemna gibba L.*) for treatment of domestic primary effluent in Israel. **Water Research**, n.38, p. 2241-2248, 2004.

RASCIO, N.; NAVARIO-IZZO, F.; Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**.v.180, p.169-181, 2011.

RYAN, P. R.; REID, R. J.; SMITH, F. A. Direct evaluation of the Ca²⁺ displacement hypothesis for Al toxicity. **Plant Physiology**, v.113, n.1, p.1351–1357, 1997.

SEKOMO, C. B., ROUSSEAU, D. P. L., SALEH, S. A., LENS, P. N. L. Heavy metal removal in duckweed and algae ponds as a polishing step for textile wastewater treatment. **Ecological Engineering**, v.44,p.102-110, 2012.

SHEORAN, A.S, SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, v. 19, p.105-116, 2006.

SI, W., JI, W., YANG, F., LV, Y., WANG, Y., ZHANG, Y. The function of constructed wetland in reducing the risk of heavy metals on human health. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 181, p.531-537, 2011.

SODA, S., HAMADA, T., YAMAOKA, Y., IKE, M., NAKAZATO, H., SAEKI, Y., KASAMATSU, T., SAKURAI, Y. Constructed *wetlands* for advanced treatment of wastewater with a complex matrix from a metal-processing plant: Bioconcentration and translocation factors of various metals in *Acorus gramineus* and *Cyperus alternifolius*. **Ecological Engineering**, v.39, p. 63-70, 2012.

SOLANO, M. L.; SORIANO, P.; CIRIA, M. P. Constructed wetlands as a sustainable solution for wastewater treatment in small villages. **Biosystems Engineering**, v.87, n.1, p.109-118, 2004.

USEPA – United States Environmental Protection Agency - Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewater. United States (US) Environmental Protection Agency (EPA), Office of Research and Development, Cincinnati, OH, USA, 2000.

USEPA – United States Environmental Protection Agency - **Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters**. United States Environmental Protection Agency. 2003, 154 p.

VYMAZAL, J. Long-term performance of constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: Tem case studies from the Czech Republic. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 54-63, 2011.

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of the Total Environment**. v.380, p.48-65, 2007.

VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J. Iron and manganese in sediments of constructed wetlands with horizontal subsurface flow treating municipal sewage. **Ecological Engineering**, 2012, *in press*.

WEBER, K.P., GEHDER, M., LEGGE, R.L. Assessment of changes in the micro-bial community of constructed wetland mesocosms in response to acid mine drainage exposure. **Water Research**, 2008, 42 (1–2), 180–188.

WU, S., KUSCHK, P., WIESSNER, A., MÜLLER, J., SAAD, R. A. B., DONG, R. Sulfur transformations in constructed for wetlands for wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 2012, *in press*.

XIAO, R., BAI, J., GAO, H., HUANG, L., HUANG, C., LIU, P. Heavy metals (Cr and Ni) distribution and fractionation in cropland soils from reclaimed tidal wetlands in Pearl River estuary, South China. **Procedia Environmental Sciences**, v.13,p.1684-1687, 2012.

YADAV, A. K., ABBASSI, R., KUMAR, N., SATYA, S., SREEKRISHNAN, T. R., MISHRA, B. K. The removal of heavy metals in wetland microcosms: Effects of bed depth plant species, and metal mobility. **Chemical Engineering Journal**, v. 211, p. 501-507, 2012.

YOUNGER, P. L.; BANWART, S. A.; HEDIN, R. **Mine water: Hydrology, Pollution, Remediation**. Kluwer Academic Publishers: London, United Kingdom, 200p, 2002.

ZHANG, L., SCHOLZ, M., MUSTAFA, A., HARRINGTON, R. Assessment of the nutrient removal performance in integrated constructed wetlands with the self-organizing map. **Water Research**. v.42 (13), p.3519–3527, 2008.

ZHANG, Z., CUI, B., FAN, X. Removal mechanisms of heavy metal pollution from urban runoff in wetlands. **Frontiers of Earth Science**, v. 6(4) 433-444. 2012.

ZHI, W., JI, G. Constructed wetlands, 1991-2011: A review of research development, current trends, and future directions. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 19-27, 2012.

**Capítulo 3 - Viabilidade da *Lemna*
aequinoctialis para acumular metais
pesados de água contaminada**

Artigo submetido a Acta Amazônia

Viabilidade da *Lemna aequinoctialis* para acumular metais pesados de água contaminada

**Mauro Célio da Silveira PIO¹, Katiúscia dos Santos de SOUZA², Genilson Pereira
SANTANA³**

**^{1,2}Pós-Graduação em Química Analítica – Universidade Federal do Amazonas – UFAM
³Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas –UFAM**

**Av. Gal. Rodrigo Otavio de Lemos nº 3000 – Coroado – Campus Universitário - Setor 10
Instituto de Ciências Exatas – ICE – Manaus - Amazonas**

¹mcpio@bol.com.br; ²katy_souza@yahoo.com.br; ³gsantana@ufam.edu.br

RESUMO

A capacidade das plantas em tolerar e absorver quantidades elevadas de metais pesados é usada como uma tecnologia promissora para limpeza de resíduos perigosos em ambientes altamente contaminados. O desempenho da macrófita *Lemna aequinoctialis* em absorver metais pesados foi estudado durante sua floração em dois períodos de amostragem diferentes. As amostras de *Lemna aequinoctialis* e água foram coletadas por 800 horas em intervalos de 48 horas. A quantidade de Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Pb, Zn e Fe presente na *Lemna aequinoctialis* e água foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados foram avaliados pelas técnicas de estatística de componentes principais (PCA), análise de agrupamento hierárquico (HCA) e boxplot. Os resultados mostram que a rizofiltração da *Lemna aequinoctialis* remove altas quantidades de metais pesados na seguinte ordem Cr>Ni>Cu>Fe>Zn>Mn. No entanto, observou-se que mudanças significativas na composição química, pH e condutividade elétrica da água alteram a capacidade de absorção da *Lemna aequinoctialis*.

PALAVRAS-CHAVE: Fitorremediação, macrófitas aquáticas, *Lemnaceae*.

Ability of *Lemna aequinoctialis* for removing heavy metals from wastewater

ABSTRACT

Plant ability for tolerating and accumulating high amount of heavy metal is used as a promissory technology for removing contaminants from highly polluted environments. The ability of the macrophyte *Lemna aequinoctialis* to remove heavy metal was studied in two different sampling times during its flowering. Samples of plant tissue *Lemna aequinoctialis* and water were collected for 800 hours at 48 hour intervals. Concentrations of Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Pb, Zn, and Fe present in *Lemna aequinoctialis* and water were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Data were subjected to the techniques of principal components analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA) and boxplot. We found that rhizofiltration of *Lemna aequinoctialis* removes high amount of heavy metal in this order: Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn. Only significant changes in chemical composition of the water, pH and electrical conductivity alter the absorption capacity of *Lemna aequinoctialis*.

KEYWORDS: Phytoremediation, duckweed, *Lemnaceae*

INTRODUÇÃO

A contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados se tornou objeto de grande interesse, devido à incapacidade dos corpos hídricos de suportar a alta poluição provocada pela atividade antrópica intensa (Alvarez *et al.* 2002). Os metais pesados, diferentes dos poluentes orgânicos, persistem por muitos anos nos compartimentos aquáticos: sedimentos de fundo e em suspensão, em plantas ou peixes (Manahan 1999). De modo geral, eles são altamente tóxicos principalmente para a flora e fauna aquática (Mishra e Tripathi 2008), muito embora, diversas plantas possuem a habilidade de adaptação e sobrevivências nesses ambientes altamente contaminados (Lasat 2002).

A remoção dos metais pesados de ambientes aquáticos contaminados pode ser realizada com uso de várias tecnologias baseadas em processos físicos, químicos e biológicos (Rangsayaton *et al.* 2002; Guangyu e Viraraghavan 2002; Axtel *et al.* 2003).

Nós últimos anos, o uso de plantas e seus microorganismos para melhoria de solo, água ou ar, tornou-se ferramenta importante nos processos de remoção de uma quantidade enorme de poluentes orgânicos e inorgânicos como sais, metais, pesticidas e hidrocarbonetos de petróleo, às vezes, simultaneamente. A fitorremediação (uso de plantas para remover poluentes/contaminantes do ambiente) é uma técnica de baixo custo em comparação com outras formas de remediação, podendo fornecer subprodutos passíveis de comercialização como forrageiras, madeira e outros. (Chandra e Kulshreshtha 2004). Existem cerca de 400 espécies de plantas distribuídas entre 45 famílias que tem capacidade de absorver metais pesados, dentre as quais se encontram as macrófitas aquáticas (Robach *et al.* 1996; Prasad *et al.* 2001).

As macrófitas podem acumular até 100.000 vezes a quantidade de metais pesados em relação a sua biomassa por um processo denominado rizofiltração (Rai 2009). Destacam-se a *Pistia stratiotes L.*, *Eichronia crassipes*, *Azolla pinata*, *Spirodela polyrrhiza* que apresentam maior eficiência no seqüestro de metais pesados (Miretzky *et al.* 2004).

Promissora as macrófitas da família *Lemnaceae* tornaram-se objeto de vários estudos para avaliar a capacidade das espécies em acumular metais pesados, principalmente *Lemna minor*, *Lemna gibba* e *Lemna trisulca* (Prasad *et al.* 2001; Dirilgen 2011).

Além de possuírem uma alta taxa de crescimento e ser de fácil cultivo, a diversidade ambiental que ocorre na rizosfera das macrófitas promove várias reações químicas e biológicas, capazes de aumentar a purificação da água contaminada (Hadad *et al.* 2006). As macrófitas aquáticas se mostraram eficientes também na remoção de sólidos em suspensão, nutrientes e substâncias orgânicas tóxicas (Lewis 1995). Essas características são a base de sistemas de alagados construídos, denominados terras alagadas (*wetlands*), cuja eficácia no tratamento de

águas contaminadas por fontes industriais e domésticas é comprovada pela quantidade de relatos existentes na literatura (Cheng *et al.* 2002).

O processo de escolha das plantas fitorremediadoras deve iniciar com aquelas espécies que são capazes de sobreviver em ambientes contaminados. Nesses locais é possível encontrar plantas que podem ser tolerante, sensível, acumuladora e/ou hiperacumuladora de metais pesados entre outros contaminantes (Lasat 2002). Dessa forma, a *Lemna aequinoctialis*, que cresce desordenadamente em uma região inundada e poluída do Pólo Industrial de Manaus – PIM(Silva *etal.*1999) é uma candidata em potencial a fitorremediação de metais pesados. De fato, a *Lemna aequinoctialis* já mostrou que tem capacidade de tolerar níveis consideráveis de Cd (Yin *et al.* 2002), porém poucos são os relatos do uso dessa macrófita como espécie capaz de realizar rizofiltração de outros metais pesados.

Lemna aequinoctialis foi estudada com o propósito de averiguar sua capacidade de reter metais pesados e, conseqüentemente, contribuir para o aumento do acervo de conhecimento acerca deste membro da família *Lemnaceae* em termos de fitorremediação de ecossistemas aquáticos contaminados.

MATERIAL E MÉTODO

Descrição da área de estudo

Lemna aequinoctialis (*Lemnaceae*) cresce em uma região da cidade de Manaus, cujo clima é classificado como equatorial quente e úmido, com duas estações ao longo do ano: i) chuvosa, que ocorre entre os meses de novembro e junho, período em que a temperatura é mais amena; e ii) seca de julho a outubro, período de sol intenso e temperaturas elevadas em torno de 38,0 °C, atingindo cerca de 40,0 °C, no mês de setembro, o mais quente do ano (Franzinelli e Igreja 2002).

A região inundada se encontra dentro PIM especificamente no Igarapé do Quarenta (IG40) entre as latitudes 03^o04'16,95" e 03^o08'83,5" S e longitudes 59^o55'62,35" e 60^o01'31,42" W sendo um afluente da bacia hidrográfica dos Educandos. O IG40, com 28 km de extensão, nasce na Zona Leste de Manaus. Ao longo de seu percurso recebe a contribuição de 23 afluentes; 12 estão localizados no PIM. Na microbacia do IG40, apesar de todo processo de ocupação industrial, existem vários fragmentos de floresta nativa e secundária. Por falta de política efetiva de tratamento de efluentes esses fragmentos são contaminados por despejos industriais do PIM. A *L. aequinoctialis* cresce na região do PIM em uma área de mata secundária formada por terraços de inundação. Por causa dos efluentes despejados nesse local, freqüentemente se observa o crescimento desordenado da *L. aequinoctialis*. Outro aspecto que caracteriza a região inundada é a alta quantidade de metais pesados contidos nos sedimentos, água e até mesmo em peixe (Santana e Chaves 2009).

Coleta de Amostras

As amostras de *L. aequinoctialis* pesando cerca de 1 kg foram coletadas, pelo período matutino, com auxílio de uma peneira de plástico de malha 1 mm, em intervalos de 48 horas, durante 800 horas de floração em duas épocas do ano totalizando 18 amostras. Após as coletas as amostras foram lavadas com água destilada em laboratório. A primeira coleta ocorreu em dezembro de 2008 a janeiro de 2009; e a segunda em setembro e outubro de 2010. Nas duas coletas, amostras de água também foram recolhidas, sendo realizadas medidas de pH (330 i, WTW, Alemanha) e condutividade elétrica (LF37, Leitfähigkeit, Alemanha). Cerca de 1L de água foi acondicionada em frasco de polietileno previamente lavado com HNO₃ 10% (Csuros e Csuros 2002). Ao término das coletas da *L. aequinoctialis* e água as amostras foram analisadas por FAAS.

Determinação das concentrações de metais pesados

Digestão e pré-concentração das amostras de água foram realizadas em alíquotas de 100,0 mL, previamente filtrada em membrana *Millipore* 0,45 µm de poro. Cada alíquota foi aquecida a 100 °C juntamente com 10 mL de HNO₃ concentrado até o volume de 25 mL.

No caso da *L. aequinoctialis*, amostras de cerca 0,500 g secas a temperatura ambiente por três dias foram digeridas usando uma mistura HNO₃/HClO₄ (4:1) em bloco digestor a 200 °C por duas horas até completo clareamento do extrato (Malavolta 1994).

As concentrações dos metais pesados Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Pb, Zn e Fe presentes nas amostras de água e *L. aequinoctialis* digeridas foram determinadas por FAAS (ASS 3300, Perkin Elmer, EUA) em chama de ar/acetileno, pelo método padrão (Welz 1985).

O coeficiente de bioacumulação foi calculado pelo quociente entre a média das concentrações do elemento analisado pelo valor obtido a cada hora de amostragem realizada (Dushenkov 1995; Mkandawire e Dudel 2007).

Os reagentes usados em grau analítico e as soluções estoques dos cátions de metais pesados, 1.000 mg L⁻¹, foram preparadas a partir de padrões Specsol rastreáveis ao NIST (National Institute of Standards and Technology), e cada medida de absorção atômica realizada em triplicata.

Tratamento estatístico

Os dados obtidos foram tabulados em uma matriz segundo o número de amostras, sendo analisados pelas técnicas exploratórias dos componentes principais (PCA) e hierárquicas (HCA). A análise multivariada com a construção do dendograma foi utilizada com o objetivo de buscar similaridades entre as horas de estudo com maior influência no processo de absorção de metais pesados pela *L. aequinoctialis* nos dois períodos de amostragem.

Dentro do estudo exploratório foram obtidos valores de análise multivariada para componente principal com o objetivo obter quais metais pesados tiveram maior peso na formação dos grupos apresentados pelo dendograma. Para a interpretação dos resultados obtidos

pelo PCA foram considerados apenas aqueles autovalores > 1 que são considerados de interesse para a interpretação dos dados estatísticos. Os dendrogramas obtidos pelo HCA foram obtidos levando em conta a distância euclidiana, calculada pelo método de Ward:

$$D_{ik} = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_{ij} - x_{kj})^2}$$

x_{ij} e x_{kj} são os valores das variáveis j para amostras i e k e n é o número de variáveis (Otto 1999).

Outra ferramenta utilizada na análise dos dados foi a construção dos gráficos de *boxplot* para análise do comportamento da variabilidade dos valores de pH, condutividade elétrica, metais pesados na *L. aequinoctialis* e água obtidos para os dois períodos de amostragem. O objetivo de usar essa ferramenta foi para representar a distribuição dos dados com base em alguns de seus parâmetros de dispersão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição de metais pesados encontrados na água nas duas coletas variou consideravelmente desde valores dentro do permitido pela resolução 357 do CONAMA de 2005 até níveis que chegam a cerca de 5.000 vezes acima (Fe 5540 mg L⁻¹, Ni 574 mg L⁻¹, Tabela 5). A alta variação dos níveis de metais pesados mostra que as indústrias do entorno da área alagada não possuem qualquer tipo de tratamento adequado dos seus efluentes.

Tabela 5. Concentração de metais em mg L⁻¹ encontrada na água nas duas coletas

Metal	Média	Dp	Mínimo	Máximo	CONAMA
Co	45,4	30,7	ND	91,7	0,05
Zn	45,5	76,3	0,1	363,0	0,18
Mn	10,0	19,0	ND	53,3	0,10
Fe	955,7	1139,8	98,3	5540,0	0,30
Cr	158,4	164,6	ND	390,0	0,05
Ni	266,0	271,2	ND	574,7	0,03

Dp = desvio padrão de n = 18, ND = Não detectado
CONAMA Resolução 357/2005

As análises químicas da macrófita revelam que a *L. aequinoctialis* é capaz de acumular altos níveis (valores máximos observados Cr 74 µg g⁻¹; Ni 54 µg g⁻¹; Cu 70 µg g⁻¹; Fe 167 µg g⁻¹;

Zn 20 $\mu\text{g g}^{-1}$; Mn 5 $\mu\text{g g}^{-1}$) dos metais pesados analisados, sendo diferente nos dois períodos de estudo. Esse fato ocorreu em virtude principalmente da alteração da composição química da água contaminada da primeira para a segunda coleta.

O *boxplot* mostra uma variação distinta nas medianas entre o primeiro e o segundo período de amostragem tanto nas amostras de água quanto na macrófita (Figura 14). Particularmente para a água o Fe foi o metal com maior variação apresentando valores de *outliers* nas duas coletas. Esse resultado sugere que o Fe possui concentrações com diferenças significativas durante as horas amostradas. Por outro lado os demais metais apresentaram variâncias próximas dando a entender que não houve mudanças expressivas nos dois períodos amostrados apresentando apenas pequenas variações em suas concentrações para os metais pesados Zn, Mn, Cr e Ni. Chama a atenção o fato do Co ter sido detectado apenas na primeira coleta, mesmo assim com variação pequena nas horas amostradas.

De modo geral, a maior variância observada nos *boxplot* para a *L. aequinoctialis* ocorreu no primeiro período de amostragem, tendo o Cu, Ni e Zn apresentado valores de *outliers*, o que sugere uma mudança na performance de absorção desses metais pela *L. aequinoctialis*. Individualmente o Mn e Zn foram os únicos metais a não apresentarem variações significativas em suas variâncias nas duas coletas contrastando com Cr, Cu e Ni. Esse fato pode ser afirmado pela observação das extensões das hastes superior e inferior no *boxplot* referente aos metais pesados Cr, Fe e Ni sugerindo variações expressivas nas concentrações desses metais na macrófita.

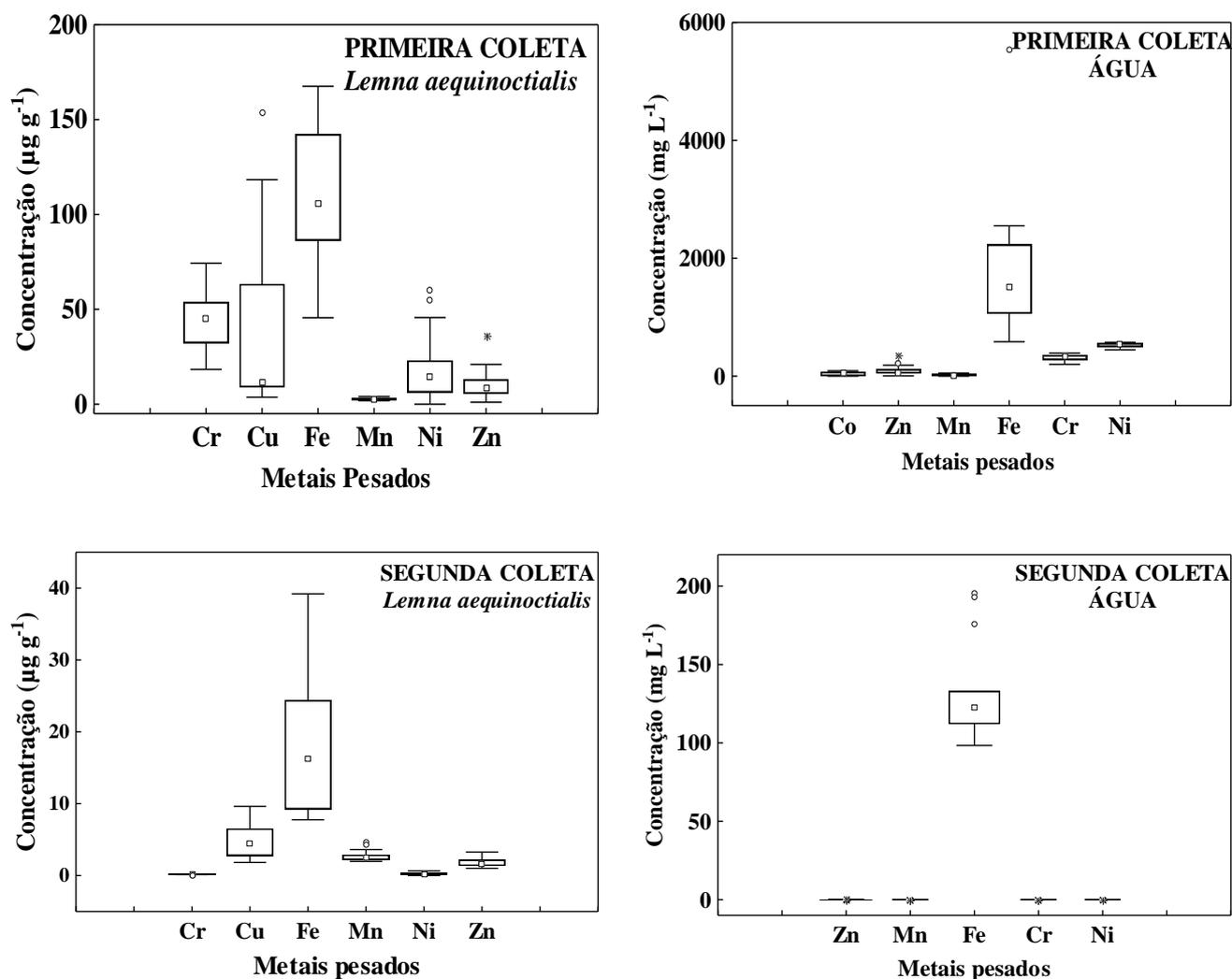


Figura 14 .Boxplots referentes à quantidade de metais pesados encontrados nas amostras de *Lemna aequinoctialis* e água para os dois períodos amostrados.

Lemna aequinoctialis – Primeira Coleta–Cr (mediana=45; média=45); Cu (mediana=11; média=42); Fe (mediana=106; média=108); Mn (mediana= 3; média=3) Ni (mediana=14; média=20); Zn (mediana=9; média=10).

Lemna aequinoctialis – Segunda Coleta–Cr (mediana=0,1; média=0,1); Cu (mediana=5; média=5); Fe (mediana=16; média=17); Mn (mediana=2; média=2) Ni (mediana=0,1; média=0,2); Zn (mediana=2; média=2).

Água – Primeira Coleta – Co (mediana=58; média=45); Zn (mediana=54; média=45); Mn (mediana=7; média=10); Fe (mediana=1523; média=955); Cr (mediana=336; média=158); Ni (mediana=551; média=266).

Água – Segunda Coleta – Zn (mediana=0,06; média=0,12) Mn (mediana=0,01; média=0,02) Fe (mediana=123; média=129); Cr (mediana=0; média=0,012); Ni (mediana=0 média=0,001)

Apesar de não ser detectado nos dois períodos de coleta na água, o Cu apresenta variações significativas, com dois *outliers* na primeira coleta. As variações indicam que para absorver quase totalmente por rizofiltração da água, a *L. aequinoctialis* demonstra certa habilidade por este metal. Esse atributo poderia ser a causa das modificações dos valores da primeira e terceira haste dos outros metais analisados.

O crescimento de algumas espécies da família *Lemnaceae* está condicionado aos níveis de metais pesados existentes nos corpos hídricos contaminados (Chandra e Kulshreshtha 2004). Quanto maior a quantidade de metais pesados há, inicialmente, uma inibição da capacidade de reprodução da macrófita em função da toxicidade produzida pelo elemento envolvido (Boniardi *et al.* 1999). Entretanto, a *Lemna minor* e *Lemna gibba* após algum tempo de exposição a altos teores de metais pesados passam a ter tolerância, adaptam-se e começam a acumular grandes quantidades destes contaminantes por rizofiltração (Kara *et al.* 2003). Esse comportamento é encontrado no ecossistema aquático do PIM indicando que a *L. aequinoctialis* também possui elevada capacidade de reprodução em ambientes aquáticos com elevada carga de metais pesados.

Apesar de ser considerado um elemento não essencial e altamente tóxico causando efeito prejudicial ao crescimento de plantas quando as concentrações estão acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ (Misha e Tripharti 2008), o Cr foi o metal pesado que apresentou altos valores ($74 \mu\text{g g}^{-1}$) de absorção pela *L. aequinoctialis*.

Quando é verificada a média da variação na quantidade de metais pesados absorvidos pela *L. aequinoctialis* da primeira para a segunda coleta, observa-se aumento considerável da concentração de Cr, Cu, Fe, Ni e Zn (Tabela 6). Em termos de coeficiente de bioacumulação, os resultados mostram que Cr e Ni se destacam por apresentarem valores muito superiores aos demais metais pesados analisados. De modo geral os valores de coeficiente de bioacumulação da *L. aequinoctialis*, estão abaixo daqueles encontrados para outros membros da família *Lemnaceae* (Mkandawire e Dudel, 2007). De forma geral foi observada a seguinte seqüência em termos de média: Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn. Essa seqüência não pode ser considerada uma ordem específica para a *L. aequinoctialis*, pois a literatura mostra outras séries para macrófitas dessa família. Em principio, a variação nas seqüências de absorção está relacionada aos efeitos sinérgicos e antagônicos, condicionantes no processo de captura de um metal pesado específico (Hou *et al.* 2007; Horvat *et al.* 2007).

Tabela 6: Concentração média de metais pesados na *L. aequinoctialis* e coeficiente de bioacumulação.

Metal	Coleta ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Coeficiente de bioacumulação
	Primeira	Segunda	
Cr	45,26±16,04	0,16±0,03	925,0
Cu	42,33±14,35	4,91±2,49	70,0
Fe	108,55±14,79	17,79±9,63	17,2
Mn	2,68±15,22	2,74±0,78	2,0
Ni	20,29±15,68	0,23±0,23	628,6
Zn	10,46±16,27	1,82±0,66	26,4

O Zn durante todas as coletas teve valores de concentração na água contaminada muito acima do Cu, superiores em média a 45 vezes; ou seja, uma parte de Cu para 45 de Zn (1:45). Essa razão influencia diretamente na absorção de Cr pela *Lemna*, inclusive do estado de oxidação deste elemento. Segundo Dirilgen e Doğan (2002) quando essa razão é da ordem de 1:2 (Cu:Zn) a acumulação do Cr dependerá do seu estado de oxidação na água contaminada. Quando a razão de Cu:Zn na água é 1:10 os autores observaram maior acumulação dos íons Cr^{6+} pela *Lemna* enquanto que, a maior acumulação de íon Cr^{3+} ocorre em razões de 1:2. Esses resultados sugerem que a *L. aequinoctialis* pode ter absorvido íons Cr^{6+} das águas contaminadas. Essa afirmação ganha reforço no fato de que na região do PIM existem diversas indústrias de galvanoplastias (Santana e Chaves 2009), o que justificaria a presença desse metal em elevada quantidade na macrófita.

Apesar de serem elementos essenciais em baixas concentrações e tóxicos em alta, o Ni e Fe apresentaram altas concentrações tanto na água quanto na *L. aequinoctialis*, mostrando claramente que esta macrófita também é capaz de retirar estes metais pesados de ambientes aquáticos contaminados. Ao contrário de Cu, Zn e Cr, segundo Axtell *et al.* (2003) e Demirezen, Aksoy e Uruç (2007), não existe qualquer relação sinérgica ou antagônica durante a absorção de Ni e Fe pela *Lemna*. No caso específico do Fe, a presença de matéria orgânica potencializa sua

absorção pela *Lemna*, entretanto o fator preponderante é a disponibilidade deste metal na água contaminada (Boniardi *et al.* 1999; Misha e Tripharti 2008).

A quantidade encontrada de Mn na *L. aequinoctialis* não é suficiente nem para produzir efeitos tóxicos para a macrófita e nem para comprometer o processo de absorção dos outros metais pesados (Marble *et al.* 1999). A baixa concentração de Mn na *Lemna* e as altas concentrações encontradas na água contaminada sugerem que a *L. aequinoctialis* ainda suporta níveis considerados perigosos ao ambiente.

Os resultados permitem afirmar também que a *L. aequinoctialis* é uma espécie que possui alto poder para fitorremediar metais pesados, da mesma forma que outros membros da família *Lemnaceae* (Axtell *et al.* 2003, Miretzky *et al.* 2004, Megateli *et al.* 2009).

As altas quantidades de metais acumulados pela *L. aequinoctialis* demonstram que seu processo de rizofiltração é bastante eficiente. Entretanto, sua eficiência está diretamente relacionada ao valor de pH que aumenta ou reduz a disponibilidade de metais para o ecossistema aquático (Rai 2009).

A Figura 15 mostra que tanto a carga iônica e o valor de pH variaram muito nos períodos em que as amostras de água foram coletadas. Fazendo com que *L. aequinoctialis* fosse submetida há dois momentos de exposição aos metais pesados. O primeiro, tem valores de pH entorno de 6,5 o que ocasionou maior disponibilidade de metais pesados. O segundo prevaleceu a precipitação desses metais pesados devido à elevação em cerca de uma unidade do valor de pH, conseqüentemente uma baixa quantidade foi rizofiltrada.

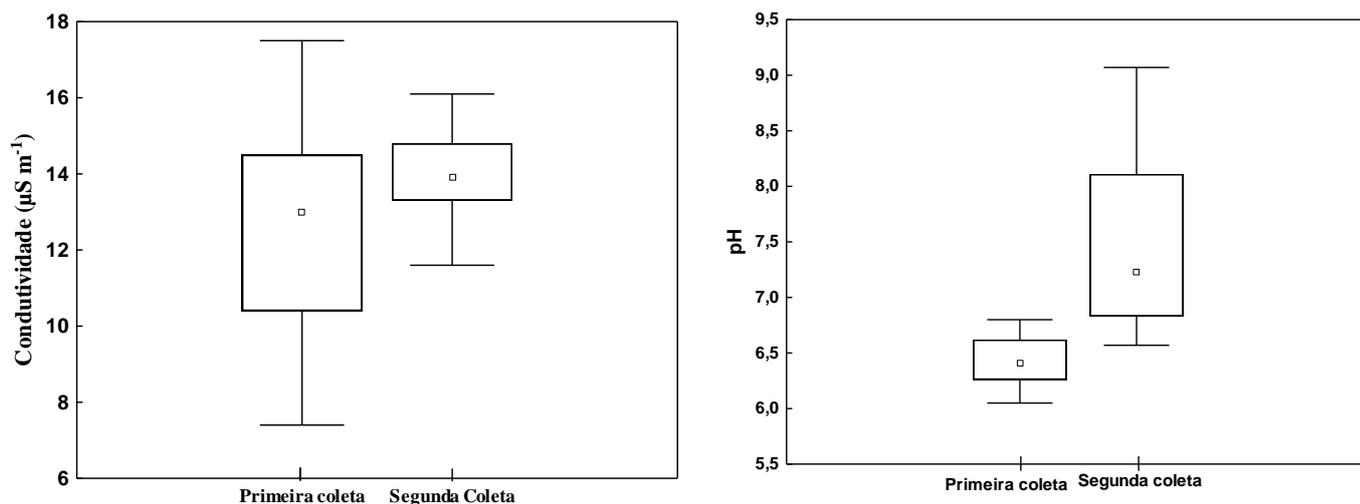


Figura 15: *Boxplot* da condutividade elétrica e valores de pH nos dois períodos de amostragem. Condutividade - Primeira coleta (mediana= 13,2; média=12,7); Segunda coleta (mediana=13,8; média=13,9). pH -Primeira coleta (mediana = 6,4; média = 6,4); Segunda coleta (mediana = 7,2; média = 7,5)

O mecanismo de rizofiltração da macrófita para serem mais eficientes envolve o sistema radicular da planta e da relação pH/precipitação dos metais pesados (Rai *et al.* 2009). Dushenkov e Kapulnik (2000) sustentam que a eficiência da translocação de metais pesados das raízes até as folhas está intimamente ligada à quantidade destes contaminantes que a macrófita está exposta. Zhu *et. al* (1999), por sua vez, sugerem que a eficiência da rizofiltração depende da habilidade da macrófita em acumular e translocar os metais pesados.

Estudo exploratório das horas amostradas

O dendograma mostra que as horas de coleta podem ser divididas em três grupos, denominados A (48, 96, 144, 192 e 480 horas), B (240, 288, 336, 432 e 384 horas) e C (528, 576, 624, 672, 720, 768 e 816 horas) (Figura 16). A existência dos três grupos sugere que a *L. aequinoctialis* apresenta momentos distintos de absorção de metais pesados de acordo com as condições em que é submetida.

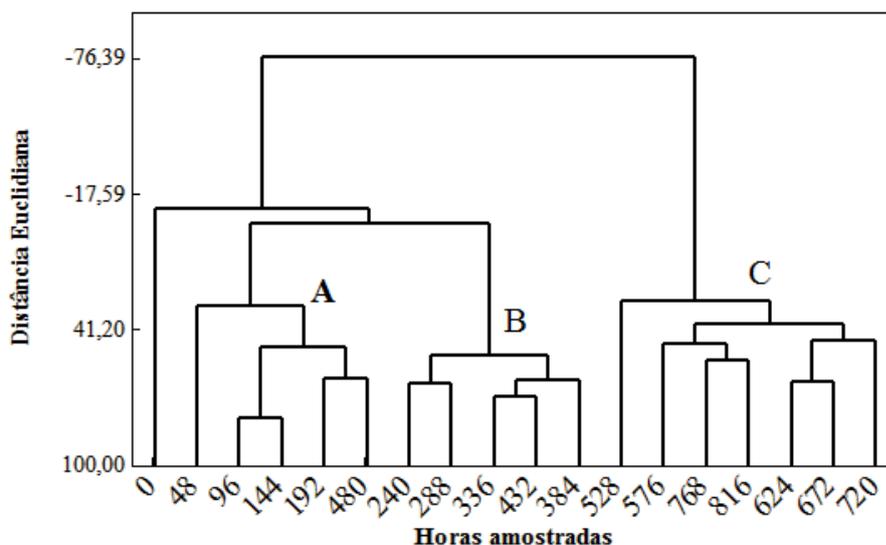


Figura 16: Dendrograma para os grupos formados para as horas de amostragem.

No caso deste estudo, a análise de PCA de cada grupo revelou que: **grupo A** formado por PC1(42,4%) e PC2(31,6%) cujos metais foram Zn, Ni, Mn, Fe e Cr; **grupo B** formado PC1 (44,5%) e PC2(33,3%) cujos metais foram Zn, Cu, Mn, Cr e Ni A e **grupo C** formado PC1 (34,1%) e PC (31,5%) cujos metais forma Zn, Ni, Cr e Cu. A PCA mostra a participação de Zn, Cu, Ni e Cr nos três grupos, entretanto Fe, Mn estão presentes nos dois primeiros. Esse resultado comprova que no processo de absorção observado para a *L. aequinoctialis* Fe e Mn participam na remoção de Zn, Ni, Cr e Cu.

CONCLUSÃO

O processo de rizofiltração da *L. aequinoctialis* mostrou que esta macrófita tem habilidade de absorver todos os metais pesados estudados na seguinte ordem de preferência: Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn. Os dados obtidos permitem afirmar que mudanças acentuadas na composição química da água, de pH e condutividade elétrica são capazes de alterar a absorção de metais pesados pela *L. aequinoctialis*. Apesar das mudanças das condições físicas e químicas, a análise exploratória classificou três grupos distintos de absorção de metais pesados de acordo com as horas de amostragem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos seguintes órgãos financiadores: CNPq, CAPES e FAPEAM pela concessão da bolsa de mestrado e doutorado bem como suporte financeiro para a realização das medidas de absorção atômica.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Alvarez, E.A.; Móchon, M.C.; Sánchez, J.C.J.; Rodríguez, M.T. 2002. Heavy metals extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 47: 765-775.
- Axtell, N. R.; Sternberg, S.P.; Claussen, K. 2003. Lead and nickel removal using microspora and *Lemna minor*. *Bioresource Technology*, 89: 41-48.
- Boniardi, N.; Rota, R.; Nano, G. 1999. Effect of dissolved metals on the organic load removal efficiency of *Lemna gibba*. *Water Research*. 33: 530-538.
- Csuros, M.; Csuros, C. 2002. *Environmental sampling and analysis for metals*. Lewis Publishers, Boca Raton, CRC, USA. 372pp.
- Chandra, P.; Kulshreshtha, K. 2004. Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. *The Botanical Review*, 70(3): 313-327
- Cheng, S.; Grosse, W.; Karrenbrock, F.; Thoennesen, M. 2002. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering*, 18:317-325.
- Demirezen, D.; Aksoy, A.; Uruç, K. 2007. Effect of population density on growth, biomass and nickel accumulation capacity of *Lemna gibba* (Lemnaceae). *Chemosphere*, 66: 553-557.
- Dirilgen, N. 2011. Mercury and lead: Assessing the toxic effects on growth and metal accumulation by *Lemna minor*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74: 48-54.
- Dirilgen, N.; Doğan, F. 2002. Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53: 397-403.

- Dushenkov, V.; Kapulnik, Y. 2000. Phytofiltration of metals, p. 89-106. In: Raskin, I., Ensley B.D. (Eds.). *Phytoremediation of toxic metals—using plants to clean-up the environment*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Dushenkov, V.; Kumar, P.B.A.N.; Motto, H.; Raskin, I. 1995. Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environmental Science Technological*, 29: 1239-1245.
- Franzinelli, E.; Igreja, H. 2002. Modern sedimentation in the lower negro river, amazonas state, Brazil. *Geomorphology*, 44: 259-271.
- Guangyu, Y.; Viraraghavan, T. 2002. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, 78: 243-249.
- Hadad, H.R.; Maine, M.; Bonetto, C.A. 2006. Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Chemosphere*, 63:1744-1753.
- Horvat, T.; Vidaković-Cifrek, Ž.; Oreščin, V.; Tkalec, M.; Pevalek-Kozlina, B. 2007. Toxicity assessment of heavy metal mixtures by *Lemna minor* L. *Science of the Total Environment*, 384: 229-238.
- Hou, W.; Chen, X.; Song, G.; Wang, Q.; Chang, C. C. 2007. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted water body restoration by duckweed (*Lemna minor*). *Plant Physiology and Biochemistry*, 45: 62-69.
- Kara, Y.; Basaran, D.; Kara, I.; Zeytunluoğlu, A.; Genç, H. 2003. Bioaccumulation of nickel by aquatic macrophyta *Lemna minor* (Duckweed). *International Journal of Agriculture and Biology*, 5(3): 281-283.
- Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of Toxic Metals: A review of biological mechanisms. *Journal Environmental Quality*, 31:109-120.
- Lewis, M.A. 1995. Use of freshwater plants for phytotoxicity testing: A review. *Environmental Pollution*, 87: 319-336.

- Manahan, S. E. 1999. *Environmental Chemistry*. 7 ed. Lewis Publishers, Boca Raton, USA. 898 pp.
- Malavolta, E. 1994. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos*. Produquímica, São Paulo. 153pp.
- Marble, J.C.; Corley, T.L.; Conklin, M.H. 1999. Representative Plant and Algal Uptake of Metals near Globe, Arizona, Morganwalp. In: *Proceedings of the Technical Meeting*, Charleston, USA. p. 99-4018.
- Megateli, S.; Semsari, S.; Couderchet, M. 2009. Toxicity and removal of heavy metals (cadmium, copper, and zinc) by *Lemna gibba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72: 1774-1780.
- Miretzky, P.; Saralegui, A.; Cirelli, A.F. 2004. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere*, 57: 997-1005.
- Mishra, V. K.; Upadhyay, A.R.; Pandey, S.K.; Tripathi, B.D. 2008. Concentrations of heavy metals and aquatic macrophytes of Govind Ballabd Pant Saga an anthropogenic lake affected by coal mining effluent. *Environmental Monitoring and Assessment*. 141: 49-58.
- Mishra V.K.; Tripathi, B.D. 2008. Concurrent removal and accumulation for heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*, 99: 7091-7097.
- Mkandawire, M.; Dudel, E.G. 2007 Are *Lemna spp.* Effective phytoremediation agents? *Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability* 1(1): 56-71.
- Otto, M. 1999. *Chemometrics and computer application in analytical chemistry*. Weinheim, New York, USA. 314pp.
- Prasad, M.N.V.; Malec, P.; Waloszek, A.; Bojko, M.; Strzałka, K. 2001. Physiological responses of *Lemna trisulca* L. (duckweed) to cadmium and copper bioaccumulation. *Plant Science*, 161: 881-889.

- Rai, P. K. 2009. Heavy metal phytoremediation from aquatic ecosystems with special reference to macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:697-753.
- Rangsayatorn, N.; Upatham, E.S.; Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P.; Lanza, G.R. 2002. Phytoremediation potential of *Spirulina (Arthrospira) platensis*: biosorption and toxicity studies of cadmium. *Environmental Pollution*, 119: 45-53.
- Robach, F.G.; Thiebaut, G.; Tremolieres, M.; Muller, S. 1996. A reference system for continental running waters: plant communities as bioindicators of increasing eutrophication in alkaline and acidic waters in north-east France. *Hydrobiologia*, 340: 67-76.
- Santana, G.P.; Chaves, E.V. 2009. Fitorremediação. In: de Oliveira, C.A.; Pinto, J.G. (Eds). *Amazônia: responsabilidade de todos!* Edua, Manaus. p. 114-132.
- Silva, M.S.R.; Ramos, J.F.; Pinto, A.G.N. 1999. Metais de transição nos sedimentos de igarapés de Manaus-AM. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 11: 89-100.
- Upadhyay, A.R.; Mishra, V.K.; Pandeya, S.K.; Tripathi, B.D. 2007. Biofiltration of secondary municipal wastewater in a tropical city. *Ecological Engineering*, 30: 9-15.
- Welz, B. 1985. *Atomic Absorption Spectrometry*. Verlagsgesellschaft mbH, VCH, Germany. 506 pp.
- Yin, L.; Zhou, Y.; Fan, X.; Lu, R. 2002. Induction of phytochelatin in *Lemna aequinoctialis* in response to cadmium exposure. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 68:561-568.
- Zhu, Y.L.; Zayed, A.M.; Qian, J.H.; Desouza, M.; Terry, N. 1999. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants, II: Water hyacinth. *Journal of the Environmental Quality*, 28: 339-444.

**Capítulo 4 - Avaliação da Remoção de
Metais Potencialmente Tóxicos de
Água Contaminada utilizando um
Sistema Piloto de Tratamento – tanque
com macrófitas e filtro plantado de
fluxo vertical (*Wetlands construídos*)**

Avaliação da remoção de metais potencialmente tóxicos de água contaminada por um sistema composto por tanque com macrófitas e filtro plantado de fluxo vertical (*Wetlands* *construídos*)

Mauro Célio da Silveira PIO¹; Genilson Pereira SANTANA²

¹Pós-Graduação em Química Analítica – Universidade Federal do Amazonas – UFAM

²Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas –UFAM

**Av. Gal. Rodrigo Otavio de Lemos nº 3000 – Coroado – Campus Universitário - Setor 10
Instituto de Ciências Exatas – ICE – Manaus - Amazonas**

¹mcpio@bol.com.br; ²gsantana@ufam.edu.br

RESUMO: Um sistema piloto, composto por tanque de macrófitas acoplado a um filtro plantado de fluxo vertical (*Wetland* construído) foi construído a fim de remover os metais potencialmente tóxicos (MPT) Fe, Mn, Cu, Pb, Co, Ni e Cd da água contaminada do Igarapé do Quarenta (Polo Industrial de Manaus - PIM). O tanque com macrófitas flutuante foi preenchido com *Pistia stratiotes* e o filtro plantado com substrato argiloso, modificado quimicamente, e *Alocasia machorriza*. O sistema recebeu três carregamentos de água contaminada do Igarapé do Quarenta (IG40), em intervalo de 24 horas até completar 120 horas. A cada 24 horas, antes dos carregamentos, amostras de água do sistema foram coletadas e as seguintes variáveis determinadas pH, condutividade e concentração de MPT. A espectrometria de absorção atômica de chama foi usada para a determinação da concentração dos MPT. Os resultados foram avaliados estatisticamente pelos gráficos de *boxplot* e matriz de correlação de Pearson. Os resultados mostraram que o sistema piloto é capaz de reduzir a concentração dos MPT analisados, sendo mais eficiente para Co e Pb. Observou-se que o tanque de macrófita é mais eficiente na redução de MPT que o filtro plantado. A *Pistia stratiotes* absorveu em maior quantidade Pb e Fe nas raízes e Pb e Co folhas enquanto que *Alocasia machorriza* Pb e Ni nas folhas, Ni e Fe no caule e Pb e Ni nas raízes.

PALAVRAS CHAVE: Metais potencialmente tóxicos, *Wetlands* construídos, *Pistia stratiotes*

Evaluation of removal of potentially toxic metals from contaminated water by a system composed of tank filter planted with macrophytes and vertical flow (*constructed wetlands*)

ABSTRACT:

A adapted sub-surface vertical flow(*constructed wetland*)pilot system was made in order to remove the potentially toxic metals (PTM) Fe, Mn, Cu, Pb, Co, Ni and Cd into contaminated water of the Igarapé of 40 (Industrial Pole of Manaus - PIM). The pilot system was consisted of a tank with *Pistia stratiotes* (a floating macrophyte species) coupled to filter planted with *Alocasia machorriza* cultivate in clayey soil, chemically modified. The system received three shipments of contaminated water from the stream “Igarapé do Quarenta” (IG40) in the range of 24 hours to complete 120 hours. Every 24 hours, samples of water from the pilot system were collected and the following variables determined pH, conductivity and concentration of MPT. The MPT concentrations were determined by flame atomic absorption spectrometry. The results were statistically evaluated by the *boxplot* graphs and Pearson correlation. Findings showed that the

pilot system reduces the concentration of studied MPT being most effective for Co and Pb. The *Pistia stratiotes* remove more MPT than the filter planted. The *Pistia stratiotes* absorbed high concentrations of Pb and Fe in their roots and leaves, *Alocasia machorriza* Ni and Pb in their leaves, Co Ni in their stems and Pb, Ni and Co in their roots.

KEYWORD: potentially toxic metals, constructed *wetland*, *Pistia stratiotes*

INTRODUÇÃO

Filtros plantados são sistemas biogeoquímicos que usam plantas aquáticas ou enraizadas para tratar com alta eficiência águas residuais provenientes de diferentes fontes, como domésticos, estradas, mineração, industriais, entre outras (ZHI e JI, 2012). Esses sistemas possuem basicamente configurações de fluxo da água contaminada superficial ou subsuperficial no sentido horizontal e vertical, ambos adequados à remoção de nutrientes, compostos orgânicos e inorgânicos independentes de suas concentrações (VYMAZAL, 2007).

Usadas individualmente ou em consórcio nos filtros plantados, as macrófitas aquáticas se mostraram eficientes na remoção de diversos poluentes, inclusive MPT (FAVAS et al., 2012). Dentre as espécies mais utilizadas estão a *Eichornia crassipes*, *Lemna sp.* e a *Pistia stratiotes* (PIO et al., 2012) todas aliam o rápido crescimento com a facilidade de adaptação em águas contaminadas (MISHRA e TRIPATHI, 2008).

No caso dos MPT, os filtros plantados são projetados de tal maneira que os materiais de enchimento participam do processo de remediação do ecossistema aquático contaminado (MARCHAND et al., 2010). Enquanto as plantas absorvem MPT pelas raízes, os substratos de solos adsorvem íons metálicos durante a percolação da água contaminada (LIZAMA et al., 2011). A capacidade de absorção das plantas é primordial para o sucesso dos filtros plantados. Por terem elevada eficiência para absorver de ecossistemas aquáticos contaminados por Fe (KAMAL et al., 2003), Cu e Mn (CHENG et al., 2002), Ni e Zn (SOUTHICHAK et al., 2006), as espécies *Thypha ssp.*, *Phragmites ssp.* e o *Juncus ssp.* (RAI, 2008) se destacam.

A literatura ainda registra estudos que buscam encontrar novas espécies com a capacidade elevada para acumular MPT, principalmente àquelas que são nativas do ambiente a

ser fitorremediado evitando com isso a introdução de plantas selvagens em áreas naturais (Prasad et al. 2001). Nesse sentido, a macrófita aquática *Pistia stratiotes*, além de absorver MPT, possui capacidade de remoção de elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio. Por outro lado, a *Alocasia machorriza* se apresenta como alternativa propícia para a remediação de MPT; uma vez que, essa planta é encontrada em diversas regiões do planeta, principalmente em ambientes aquáticos contaminados por substâncias inorgânicas e orgânicas. De fato, a *Alocasia machorriza* possui capacidade de absorver Pb, Cr e Cd (FREITAS e SANTANA, 2012), o que a credencia para o uso em sistemas de captura de MPT, como os filtros plantados.

A *Alocasia machorriza* e *Pistia stratiotes* ocorrem naturalmente nas margens do Igarapé do Quarenta (IG40), ambiente aquático que atravessa o Polo Industrial de Manaus (PIM). Durante o seu transcurso o IG40 recebe o aporte de grande quantidade de resíduos domésticos e, principalmente, industriais. Esse processo de contaminação aumentou consideravelmente os níveis de contaminação por MPT (PIO et al., 2012). Mesmo sob essas condições extremas de contaminação, as duas espécies de plantas adaptaram-se facilmente demonstrando um bom desenvolvimento a este ambiente adverso. Essas características habilitaram essas plantas, individualmente ou em conjunto, ao uso em processos de remoção em filtros plantados, com destaque para os MPT (Junior, 2007).

O objetivo deste trabalho foi portanto realizar um consórcio entre a macrófita aquática *Pistia stratiotes* e a planta enraizada *Alocasia machorriza* a fim de aumentar a eficiência na remoção de MPT (Cd, Ni, Mn, Fe, Co, Pb e Cu) de águas contaminadas oriundas do Igarapé do 40 região do PIM de Manaus utilizando um sistema piloto constituído de tanque com macrófitas acoplado a um filtro plantado (*Constructed wetlands*) contendo como substrato areia e material argiloso modificado quimicamente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Construção do filtro plantado

O processo da construção do filtro plantado consistiu das seguintes fases: construção dos tanques acoplados, coleta e cultivo da espécie *Pistia stratiotes*, síntese do material de preenchimento, preenchimento com seixo, material sintetizado e areia branca, plantio da *Alocasia machorriza*. e, finalmente, carregamento do sistema com água contaminada.

Fase 1 – Construção dos tanques acoplados

A Figura 17 mostra dois sistemas pilotos construídos com tanques (150 L), tubulações, juntas e torneiras de policloreto de vinila (PVC), previamente lavados com água corrente, água destilada e uma solução de HNO₃ a 10 %, sendo o excesso de ácido retirado por lavagem com água destilada. Os sistemas foram construídos em casa de vegetação, localizada no setor sul do *Campus* da Universidade Federal do Amazonas – Manaus-Am. No primeiro sistema o tanque foi composto com *Pistia stratiotes* e no filtro plantado com *Alocasia machorriza*. O segundo sistema serviu como controle não possuindo as macrófitas aquáticas nem o planta enraizada.

Cada tanque foi conectado a outro por uma tubulação de 32,00 mm medindo 90,00 cm de comprimento; a 45 cm uma válvula do estilo “T” foi conectada para controle do fluxo entre os tanques. Os sistemas possuíam inclinação de 1 % para a água em tratamento escoar por gravidade.

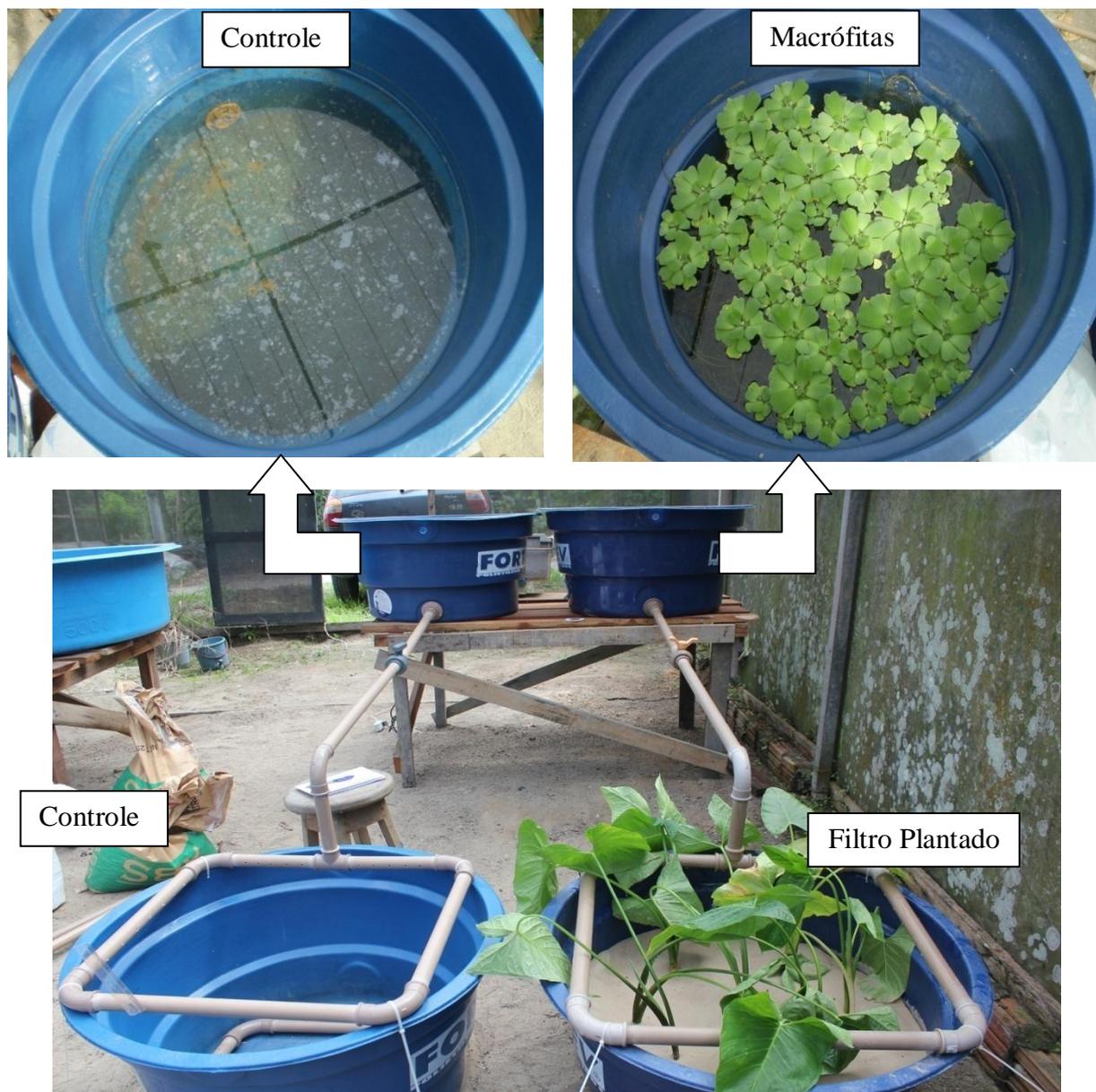


Figura 17: Esquema do sistema piloto.

Com o objetivo de aumentar a oxigenação foi colocado na parte superior do filtro plantado e de seu respectivo tanque controle um dispositivo de forma quadrada (Figura 2) com dimensões de 40,00 cm fixados com anéis de pressão de PVC. Na parte interna do dispositivo foram feitos furos de 3,00 cm de diâmetro em intervalos de 8,00 cm.

Na parte inferior do tanque do filtro plantado e controle foi montado um dispositivo de coleta da água em tratamento (Figura 18). Esse dispositivo consiste de tubos de PVC de 32,00 mm de diâmetro, usados para montar um quadrado de 20,00 cm de comprimento de cada lado. Na parte superior da forma quadrada foram feitos furos de 3,00 cm de diâmetro a cada 8,00 cm

de intervalo. A água captada no quadrado é transferida para torneira de 16,00 mm de diâmetro onde é feita as coletas e/ou transferência para o próximo tanque.

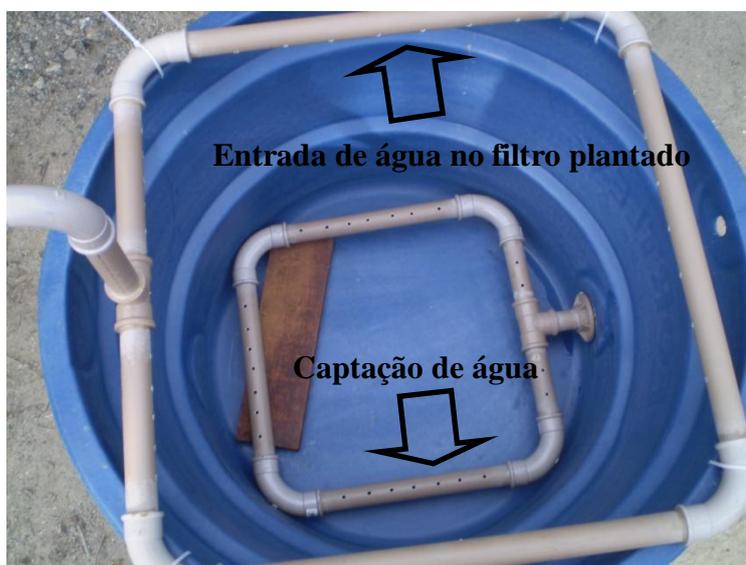


Figura 18: Dispositivo de entrada e saída de água em tratamento.

Fase 2 – Coleta das plantas

As macrófitas foram coletadas de uma nascente localizada na Comunidade de Nova Esperança, Zona Leste da cidade de Manaus tendo suas raízes e folhas lavadas com água corrente e água destilada e inseridas no tanque com macrófitas para contato com a água contaminada. A espécie *Alocasia machorriza* foi coletada no Mini *Campus* da Universidade Federal do Amazonas - UFAM recebendo o mesmo pré-tratamento que a *Pistia stratiotes*

Fase 3 – Preparação do material argiloso para o preenchimento do filtro plantado

Cerca de 8,00 kg de Latossolo Amarelo foi coletado no *Campus* da UFAM seco ao ar por cerca de sete dias e peneirado em malha de 2,00 mm. A fração $\leq 2,00$ mm foi novamente peneirada, dessa vez, em malha de 0,042 mm com auxílio de água destilada. A fração $\leq 0,042$ mm foi armazenada em bandejas de PVC, previamente esterilizadas com solução de HNO_3 10 % e água destilada, e seca ao ar por 10 dias. Nessa etapa, a fração $\leq 0,042$ mm foi triturada em graal de ágata com auxílio de um pistilo e cerca de 20,00 g transferidas para cadinho de teflon 600,00 mL. No cadinho foram adicionados também NaOH sólido na proporção de 1:1 em

relação ao material triturado e 50,00 mL de água deionizada, sendo a mistura submetida a temperatura de 110 °C em chapa aquecedora até completa secura.

O material seco obtido foi novamente triturado em graal de ágata com auxílio de um pistilo e acondicionado em recipiente de PVC juntamente com a mesma proporção da fração <0,042 mm. O material misturado foi lavado com água deionizada até o valor de pH permanecer constante. Em seguida foi adicionado HCl concentrado até valor pH próximo do neutro. A mistura neutralizada foi seca ao ar por um período de sete dias, triturada em graal de ágata com auxílio de um pistilo e peneirada em malha de 2,00 mm.

Cerca de 10,00 g da mistura seca foram prensados em prensa hidráulica com força de 3,00 kgf/m² para produzir pequenas placas retangulares medindo 6,00 cm de largura, 2,00 cm de altura e 10,00 cm de comprimento. Desta forma, 250 das pequenas placas produzidas foram usadas para a montagem da camada de material argiloso.

Fase 4 – camadas de preenchimento do filtro plantado

Uma camada de 16,00 cm de seixo com diâmetro aproximado de 3,00 cm foi colocada sobre o dispositivo de coleta e acima, outra de areia branca (no filtro plantado 2,00 cm e no controle aproximadamente 8,50 cm). No filtro plantado foram assentadas também uma camada de pequenas placas do material argiloso. A distribuição das placas obedeceu a uma distância de 3,00 cm entre si, seguida de uma nova camada de areia branca de 8,5 cm. Esse arranjo após alguns testes foi o que permitiu a melhor percolação da água em tratamento. A Figura 19 mostra as etapas de preenchimento do tanque no filtro plantado.



Figura 19: Etapas de preenchimento na *Wetland*

Fase 5 – Plantio da espécie *Alocasia macrorrhiza*.

No filtro plantado foram plantadas cinco mudas da espécie *Alocasia machorriza* no intervalo de 10,00 cm. Durante o plantio as mudas continham folhas de aproximadamente 30 cm de comprimento por 15,00 cm de largura com massa individual de cerca de 0,100 g. Para adaptação das *Alocasia machorriza* no tanque foram realizadas irrigações com água corrente durante 10 dias.

Fase 6 – Coleta de água contaminada e experimento de tratamento

No tanque com macrófita e controle foram introduzidos 70,00 L da água coletada diretamente do IG 40 na rua Manaus 2000, região do PIM, local que comprovadamente possui histórico de contaminação pelos MPT principalmente Fe, Cu, Pb, Co, Ni, Mn e Cd (PIO, et. al., 2012).

O início do tratamento da água contaminada compreendeu da adição de *Pistia stratiotes* e *Lemna aequinocialis* até cobrir 40% (cerca de 0,500 g de massa úmida) da área do tanque. Para adaptação ao ambiente contaminado, a *Pistia stratiotes* ficou em contato com a água contaminada por 48 h. Após esse período, amostras de água (1,00 L) foram coletadas no tanque com *Pistia stratiotes*, no filtro plantado e no controle de ambos a cada 24 h até completar 120 h de amostragem. A coleta e o conseqüente carregamento com água contaminada dos tanques de

macrófita e controle foram realizados três vezes em intervalos de 3 dias entre um aporte e outro (HADAD et al., 2006).

Fase 7 – Controle da eficiência do tratamento da água contaminada

O controle da qualidade da água foi realizado por medidas de valores de pH e condutividade, bem como da determinação da concentração de MPT dissolvidos. Os valores de pH e condutividade elétrica foram medidos em pHmetro digital WTW 330i e Lutron CD-4303, respectivamente. Para determinar a concentração de MPT na água, uma alíquota de 100 mL de água previamente filtrada em membrana de 0,45 μ m de poro e 47 mm de diâmetro foi transferida para um béquer de 250 mL e pré-concentrada juntamente com 10 mL de ácido nítrico bidestilado em placa aquecedora a 100 °C, até que o volume atingisse cerca de 10 mL, sendo então transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 25,00mL e o volume aferido com água deionizada (SANTANA e BARRONCAS, 2007).

As concentrações dos MPT (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb) foram determinadas por espectrometria de absorção atômica de Chama (Ar/Acetileno). As condições de trabalho foram estabelecidas com base nos seguintes comprimentos de onda (λ nm): Cd (228,8), Co (240,7), Cu (324,7), Fe (248,3), Mn (279,8), Ni (232,0) e Pb (283,3), recomendados pelo AAS Operation Manual GBC Prospector Plus, 1999. Todas as curvas de calibração foram obtidas com padrão Specsol 1000 mg L⁻¹ tendo como r² valores iguais ou maiores que 0,997.

Fase 8 – Quantidade de MPT absorvida pelas plantas

As duas espécies de plantas foram secas ao ar por três dias e divididas em folhas, caule e raízes. Cerca de 0,500 g de cada parte das plantas foi digerida em bloco digestor juntamente com 15 mL de HNO₃ a 200 °C por duas horas ou até completo clareamento do extrato. As concentrações dos MPT (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb) foram determinadas por espectrometria de absorção atômica de Chama (ar/acetileno) seguindo o procedimento descrito anteriormente.

Tratamento estatístico dos dados obtidos

Os gráficos *boxplots*, com nível de significância de 95%, foram usados para verificar o comportamento da distribuição normal e sua simetria; reconhecer os *outliers* e comparar as medianas dos dados obtidos.

As análises exploratórias dos componentes principais (PCA) e hierárquica (HCA) também foram aplicadas como forma de encontrar similaridades, correlações e importância dos dados relativos aos valores pH, condutividade elétrica e concentrações de MPT, organizados em uma matriz previamente padronizada (SANTANA e BARRONCAS, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

pH e Condutividade

A água contaminada do IG40, adicionada no tanque com macrófita e filtro plantado nos três carregamentos, apresentava os seguintes valores de pH: 7,43 e 6,67; e condutividade: 0,290 e 0,440 mS cm⁻¹. Esses valores confirmam que a água do igarapé do 40 se encontra bastante alterada em relação à formação Alter do Chão cujos valores variam de 4,3 a 5,5 para o pH e de 0,070 a 0,280 mS cm⁻¹ para condutividade (SIOLI, 1984). Ao término do experimento ocorreu pequena diferença para o pH ($\Delta\text{pH} = 0,72$) e condutividade ($\Delta = 0,15 \text{ mS cm}^{-1}$) nos tanques com macrófitas, filtro plantado e controles. Os valores dos respectivos controles sempre foram maiores em relação aos tanques correspondentes, indicando que as plantas alteram a qualidade da água contaminada.

Estatisticamente, o *boxplot* mostra que a alteração foi pequena entre suas medianas (Figura 20). Destaca-se o terceiro quartil do tanque controle de macrófitas que possui os maiores valores de pH (~ 9,5) ao longo do experimento realizados nos tanques. Em termos de mediana a variação entre os tanques controle e macrófita foram pequenos ao longo do experimento. No filtro plantado e controle quase não há diferenças significativas entre as medianas. Outro aspecto

observado no gráfico de *boxplot* são as medianas do conjunto tanque macrófita/controle serem maiores que filtro plantado/controle indicando que, para esse parâmetro, ocorreu maior variação no primeiro momento de contato da água contaminada com a *Pistia stratiotes* onde a macrófita tem seu início no processo de remoção dos MPT.

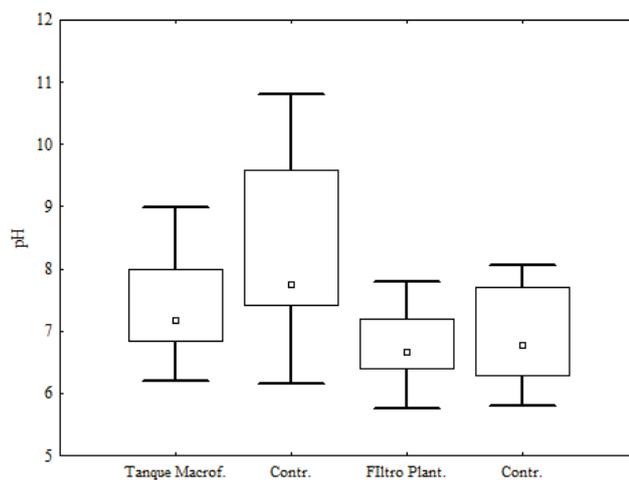


Figura 20: *Boxplot* para o pH nos sistemas montados

O comportamento do gráfico de *boxplot* da condutividade é diferente do que foi observado para os valores de pH em todo o período do experimento. A mediana para os tanques com macrófita e filtro plantado apresentaram valores menores que os respectivos controles, indicando que o sistema montado foi capaz de reduzir a carga iônica da água contaminada (Figura 21). As caixas geradas apresentaram valores de *whiskers* maiores para o controle de tanque com macrófitas, filtro plantado e controle do filtro plantado. No caso do filtro plantado a variação observada pode estar relacionada a uma possível dessorção de íons presentes no substrato argiloso em contato com a água contaminada durante o período de experimento, fato não observado no controle desse tanque que apresentou variância menor.

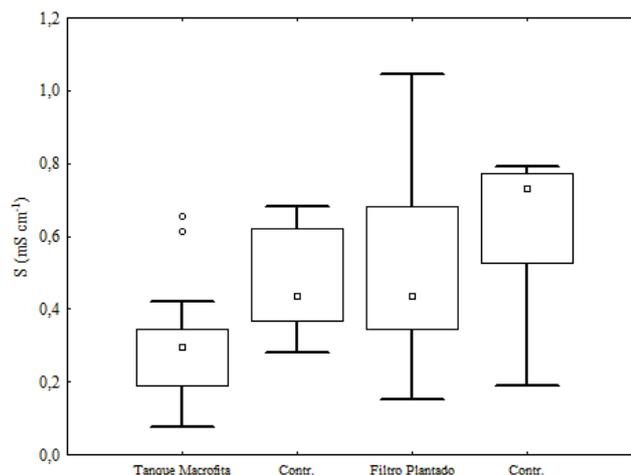


Figura 21: *Boxplot* para a condutividade nos sistemas montados.

Análise de MPT nas águas contaminadas no Tanque com macrófita e controle.

As médias de MPT no tanque com *Pistia stratiotes* e controle, durante os três carregamentos realizados, são mostradas na Tabela 7. Durante o período do experimento foram observadas grandes oscilações nas concentrações máximas e mínimas dos MPT na água contaminada no tanque com macrófitas. Por outro lado, no tanque controle de macrófitas as oscilações foram menores. Apesar disso, no tanque controle de macrófitas as médias de concentração permaneceram maiores que aquelas obtidas para o tanque com macrófita para todos os MPT em todo o experimento. Ao término do experimento é possível notar que o maior rendimento para a redução de MPT no tanque com macrófitas foi para o Co e Pb (>60%). A seqüência de rendimento obedeceu à seguinte ordem: Co > Pb > Cd > Mn > Ni > Fe > Cu. Os valores de concentração dos MPT obtidos em todos os carregamentos realizados indicam que o IG40 recebe uma alta carga desses metais de maneira constante e contínua.

Tabela 7: Resultados para os carregamentos no Tanque com macrófita e controle.

Variável	Inicial	Média	Max.	Min.	C.V	Rendimento (%)
	-----mg L ⁻¹ -----					
Cd	1,052	0,591±0,283	1,046	0,115	47,807	43,83
Contr.	1,092	1,083±0,12	1,087	0,808	11,069	-
Co	7,862	2,593±1,011	4,626	1,017	38,98	67,01
Contr.	7,862	5,534±1,214	7,801	4,186	21,944	-
Fe	7,522	4,640±1,98	7,037	1,451	42,679	38,31
Contr.	7,522	6,393±0,767	6,105	5,074	11,999	-
Ni	4,846	2,906±0,778	4,838	1,827	26,778	40,03
Contr.	4,846	6,031±0,870	3,49	2,903	14,426	-
Pb	7,356	2,755±1,366	5,785	1,15	49,578	62,54
Contr.	7,356	6,569±1,224	7,162	4,871	18,633	-
Mn	2,258	1,315±0,271	1,731	0,732	20,589	41,76
Contr.	2,258	2,164±0,296	2,059	1,577	13,656	-
Cu	1,942	1,298±0,310	1,942	0,596	23,878	33,16
Contr.	1,942	2,501±0,885	1,73	1,048	35,382	-

Média e DP=desvio padrão de n=3; CV=Coefficiente de Variação [(DP/Média)*100] e Rendimento=[(Média/Quantidade Inicial)*100]-100

A análise do *boxplot* para os três carregamentos no tanque com macrófitas e controle mostra contrastes significativos nas caixas geradas para todos os MPT (Figura 22). Chama atenção a diferença dos valores para a mediana dos MPT quando comparado o tanque com macrófitas e o controle. A diferença é sempre menor para o tanque com macrófita, o que sugere a ação da *Pistia stratiotes* sobre os MPT. É possível notar diferenças mais acentuadas nas medianas de Pb, Ni, Cd e Fe e menores para o Cu no tanque com macrófitas quando comparadas ao tanque controle. Esse fato evidencia a ação da *Pistia stratiotes* na remoção dos MPT estudados.

O Cd e Mn apresentaram poucas diferenças entre os *quartis* do *boxplot* para o tanque com macrófita e controle, sugerindo que não houve uma variação significativa em suas concentrações dentro do tanque com macrófitas e controle, capazes de afetar a absorção da *Pistia stratiotes*.

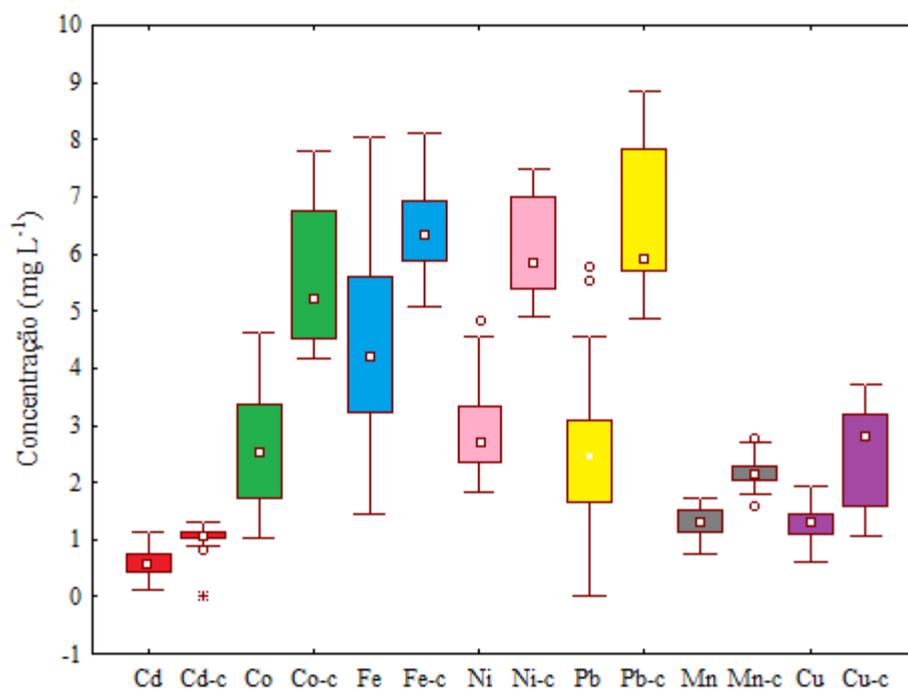


Figura 22: Boxplot para os MPT no tanque com macrófita e controle (c).

Durante o período do experimento observou-se reduções lineares em função do tempo de exposição para Pb, Co, Ni e Cu no tanque com macrófitas (Figura 23). Dependendo do carregamento, obteve-se as seguintes correlações r^2 importantes indicando uma equação da reta 0,970, 0,960, 0,916 e 0,901, respectivamente. Dos metais analisados, o Pb foi o terceiro (Co > Fe > Pb) que apresentou a maior quantidade disponível, em média 7,536 mg L⁻¹ no tanque com macrófitas. Ao término do período do experimento a concentração média obtida foi de 2,755 mg L⁻¹. Há relato na literatura que para esse metal, a *Pistia stratiotes*, mantém seu processo de rizofiltração por até 21 dias quando exposta a doses de 1000 mg L⁻¹ (Junior 2007). Nesse trabalho foi observada igualmente uma significativa redução de concentração durante os três carregamentos que totalizaram 15 dias, sugerindo assim que, para esse metal, a *Pistia stratiotes* apresenta elevada capacidade de captura.

O Co apresenta comportamento similar ao Pb quanto a sua redução, muito embora não existam relatos na literatura de valores que alicercem comparações para sua absorção pela *Pistia stratiotes*. Entretanto, os dados obtidos para o rendimento de remoção, aliado a forte correlação linear observada no terceiro carregamento, sugerem que esse metal pode se enquadrar entre

aqueles que não comprometem o processo de absorção pela *Pistia stratiotes*, visto que suas quantidades diminuiriam aproximadamente em 5 mg L^{-1} dentro do tanque com macrófitas.

A quantidade de Ni nas águas do IG40 é fortemente creditada ao intenso processo industrial de galvanoplastia existente no PIM o que acarreta, em uma constante renovação de suas quantidades no ambiente aquático. Esse metal apresenta disponibilidade intermediária entre todos os MPT analisados, outro fato que merece destaque e que no terceiro carregamento foi observada uma redução linear de Ni. Muito embora, a proximidade da mediana de concentração com Pb, Co e Cu no *boxplot* sinaliza um comportamento sinérgico entre este MPT.

Dentre os MPT, o Cu apresenta a menor variância no tanque com macrófita apesar de sua mediana se encontrar próxima daqueles metais que apresentaram melhor desempenho de remoção. Da mesma forma que Pb, Ni e Co, no terceiro carregamento ocorreu uma redução linear. Massuti et al. (2006) sustentam, todavia que esse metal não apresenta bom desempenho de absorção pela *Pistia stratiotes*, esses autores utilizaram concentração 10 mg L^{-1} em diferentes tanques de exposição, com intervalos de 5 a 10 dias obtendo redução na concentração da água de $0,2$ a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. Apesar de considerado essencial para plantas, as concentrações baixas de Cu demonstram que a *Pistia stratiotes* não acumulam este metal satisfatoriamente. Esse fato pode estar relacionado aos efeitos sinérgicos e antagônicos, originados pela presença de outros MPT (Pb, Co e Fe) em maior concentração no tanque com macrófita.

O Fe foi o metal que apresentou maior variância entre os *quartis* no *boxplot*, produzindo igualmente os maiores valores de dispersão dentro do tanque com macrófitas. Miretzky et al. (2004) sustentam que o Pb, Cr, Cu, Ni e Zn contribuem para a *Pistia stratiotes* ter elevada habilidade de remover Fe (aproximadamente 4 mg L^{-1}) em um ambiente aquático poluído. Entretanto, esses mesmo autores afirmam que este metal não apresenta porcentagem de remoção superior a Pb, Zn, Ni e Cr quando em conjunto nas mesmas concentrações.

Essas mesmas características foram observadas neste trabalho, contudo chama atenção o comportamento do Fe nas últimas horas de amostragem (Figura 24).

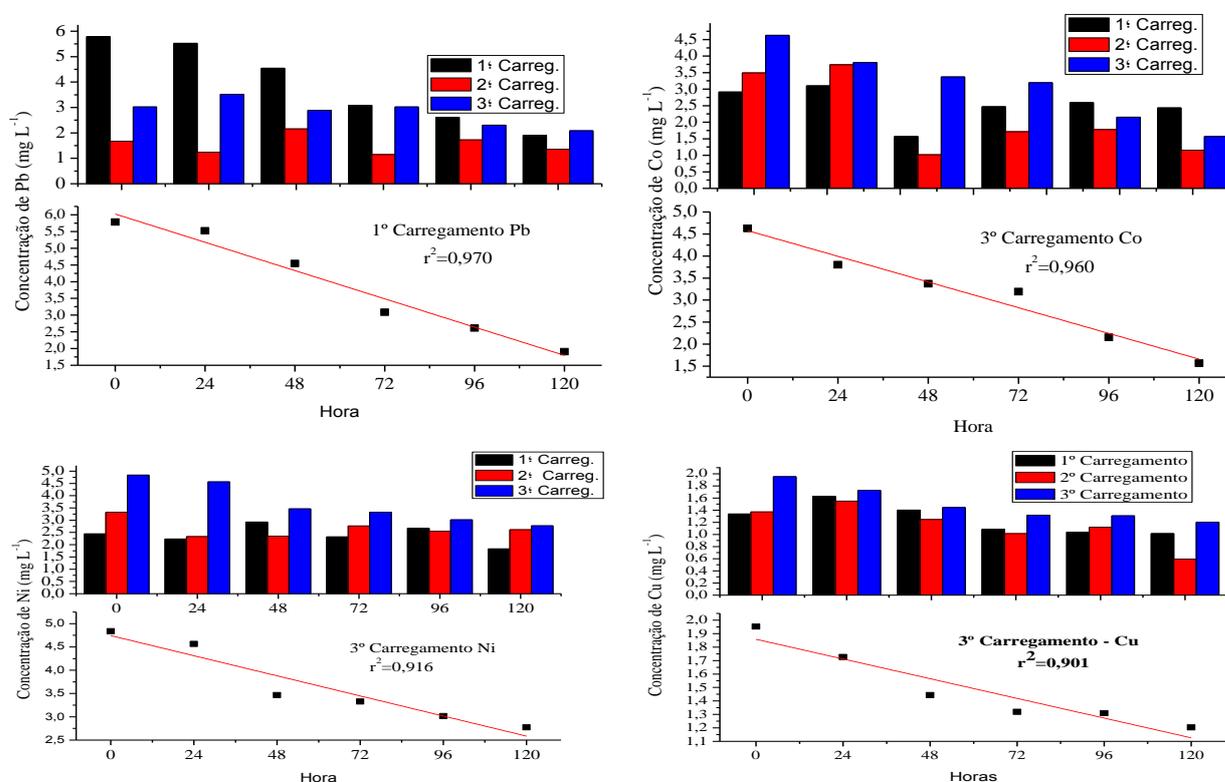


Figura 23: Variação da concentração nos três carregamentos e correlação linear para Pb, Co, Ni e Cu.

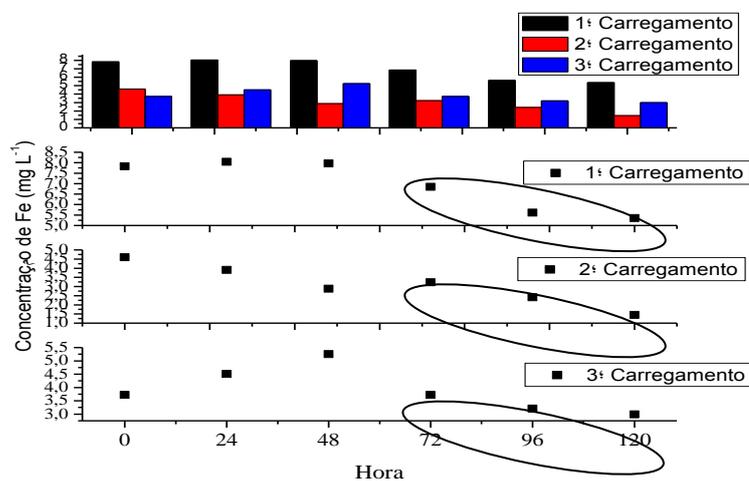


Figura 24: Variação da concentração de Fe nos três carregamentos realizados.

Apesar de apresentar bom rendimento percentual em sua remoção aliado a uma baixa variância notada em suas caixas de *boxplot* o Mn não apresentou nenhuma característica que o incluísse no grupo de elementos com boa habilidade de captura pela *Pistia stratiotes*. Os resultados obtidos para a variação da concentração de Mn (Figura 25) não demonstram nenhuma

correlação linear forte para sua redução durante as horas amostradas levando ao entendimento já consolidado na literatura de que esse elemento por ser essencial ao metabolismo de plantas aquáticas estará presente em quantidades razoáveis em seus tecidos (SANTOS, 2009).

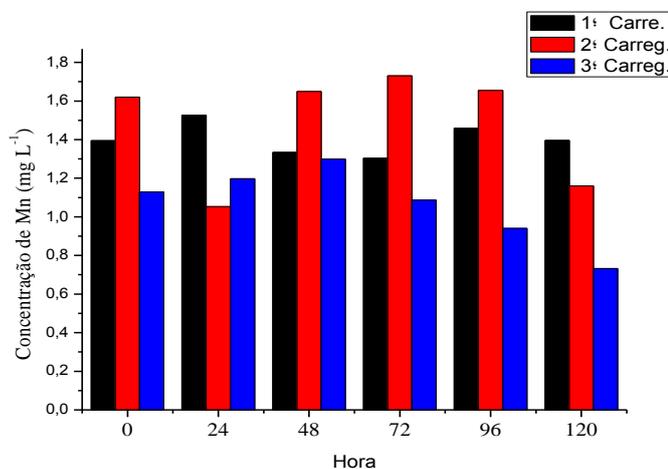


Figura 25: Variação da concentração para o Mn

A matriz de correlação de Pearson foi aplicada com o objetivo de identificar os MPT que possivelmente apresentaram correlações positivas e negativas fortes para alicerçar a discussão anterior, os dados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Matriz de correlação de Pearson para os MPT no tanque com macrófitas

	Cd	Co	Fe	Ni	Pb	Mn	Cu
Cd	1,000						
Co	0,527	1,000					
Fe	0,718	0,255	1,000				
Ni	0,046	0,589	-0,178	1,000			
Pb	0,667	0,244	0,814	0,070	1,000		
Mn	0,132	-0,167	0,200	-0,269	0,029	1,000	
Cu	0,430	0,761	0,303	0,623	0,445	-0,169	1,000

Nota-se correlações fortes ($r > 0,500$) observadas para os metais Co-Cd, Fe-Cd, Pb-Cd, Co-Ni, Cu-Co, Fe-Pb e Cu-Ni. Na seqüência anterior o Cd aparece correlacionado com aqueles metais que apresentaram melhor capacidade de captura pela *Pistia stratiotes* (Co, Fe e Pb). Essa característica sugere que entre esses metais há um antagonismo que age de modo a interferir na captura de Cd pela macrófita aquática. Associado a esse fato, a literatura mostra que o Cd é um metal bastante tóxico para as plantas (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Nas demais seqüências de

correlação notam-se Ni, Cu, e Fe unido àqueles com maior capacidade de absorção pela planta indicando que estes metais podem estar produzindo efeitos sinérgicos.

Análise de MPT nas raízes e folhas da *Pistia stratiotes*

A Tabela 9 mostra as seqüências de concentração de MPT na água contaminada para os três carregamentos realizados e a absorção de MPT nas raízes e folhas da *Pistia stratiotes*. Efetivamente, percebe-se que a *Pistia stratiotes* absorveu todos os metais da coluna d'água no tanque de água contaminada. É possível notar que Fe, Pb e Co são majoritários em termos de disponibilidade na água contaminada nos três carregamentos realizados. Nestes carregamentos, o Cd apresentou menor valor de concentração. Esse fato teve reflexo direto na absorção dos metais pela *Pistia stratiotes*; uma vez que, Fe, Pb e Co possuem maior quantidade absorvida nas raízes e folhas. Por ter menor quantidade absorvida e com concentrações praticamente iguais nas raízes e folhas, sugere-se que a *Pistia stratiotes* possui menor habilidade de captura do Cd, conseqüentemente ela se enquadra no grupo de plantas tolerantes aos níveis de contaminação desse metal existentes na água.

Tabela 9: Ordem dos MPT nos carregamentos e tecidos da *Pistia stratiotes*

Carregamento	Ordem de concentração dos MPT no início de cada carregamento de água	
1°	Co > Fe > Pb > Ni > Cu > Mn > Cd	
2°	Pb > Fe > Co > Ni > Mn > Cd > Cu	
3°	Co > Fe > Pb > Ni > Mn > Cu > Cd	
Ordem de concentração de absorção dos MPT nas raízes e folhas da <i>Pistia stratiotes</i>		
Carregamento	Raiz	Folha
Início	Mn	Pb > Mn
1°	Pb >> Fe > Co > Ni > Cu > Mn > Cd	Pb >> Co > Cu > Mn > Ni > Cd (Fe=ND)
2°	Fe >> Ni > Mn > Pb > Co > Cu > Cd	Pb > Ni > Co > Fe > Mn > Cu > Cd
3°	Fe > Co > Pb > Cu > Ni > Mn > Cd	Pb > Fe > Co > Cu > Ni > Mn > Cd

ND = Não detectado.

De modo geral, a *Pistia stratiotes* se mostrou capaz de absorver Pb e Co em seus tecidos, tendo as seguintes características:

- i) Ter maior quantidade média absorvida nas raízes e folhas em todos os carregamentos dos dois metais;
- ii) Ser capaz de remover os maiores valores de concentrações dos dois metais dentro do tanque com macrófita;

Especificamente os resultados mostram que a *Pistia stratiotes* acumula em maior quantidade Pb e Fe nas raízes, enquanto que nas folhas Pb e Co. A Figura 26 mostra a distribuição dos MPT na folha e raiz da *Pistia stratiotes* em que se observa uma tendência de aumento linear em função do número de carregamentos, exceto para o Cd. A quantidade máxima de MPT absorvida pela *Pistia stratiotes* permite enquadrar esta macrófita aquática entre as espécies acumuladoras. Essa afirmação está baseada em ampla discussão na literatura sobre a capacidade de acumulação de metais por plantas, cujos critérios de classificação estão baseados na quantidade absorvida que varia de 10 a 100 vezes a concentração disponível no ambiente a que estão expostas (PILON-SMITS, 2005).

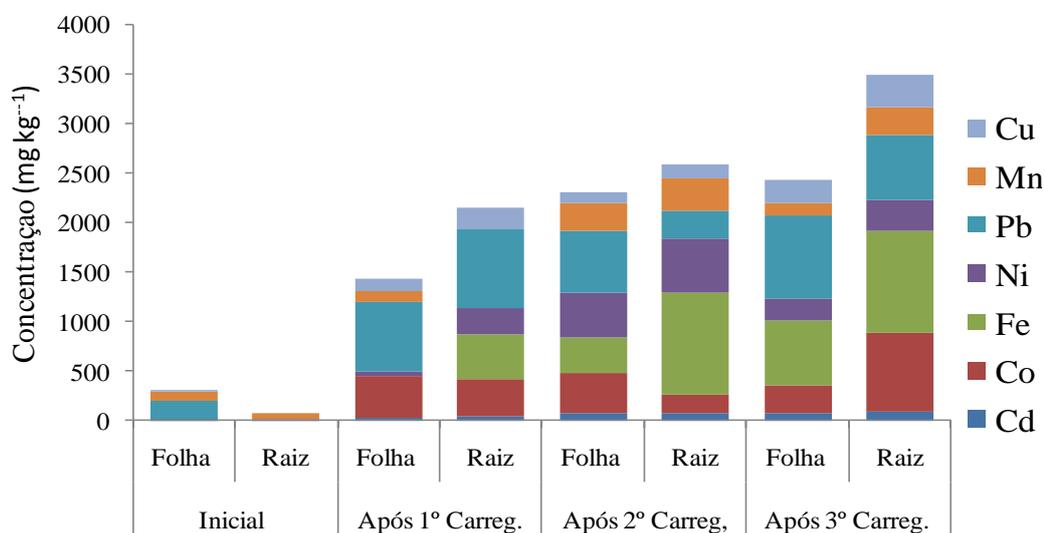


Figura 26 Concentração dos MPT nas folhas e Raízes da *Pistia stratiotes*

Análise de MPT no Filtro plantado e controle.

Da mesma maneira que no tanque com macrófitas e seu controle para o filtro plantado e controle foram notadas grandes oscilações nas concentrações de MPT e pequenas variações no seu tanque controle (valores de máximo e mínimo). Nota-se que a variação ocorreu mesmo com

a menor concentração média dos MPT no filtro plantado comparado ao tanque com macrófita, contudo a concentração dos MPT são superiores àquelas obtidas para o filtro plantado em relação ao tanque controle sinalizando a ação da *Alocasia macrorrhiza* e do substrato argiloso na remoção dos MPT. Os resultados médios das concentrações dos MPT, máximos e mínimos e rendimento percentual de remoção para os três carregamentos são ilustrados na Tabela 10.

No filtro plantado a seqüência de rendimento em termos percentual foi: Co > Pb > Mn > Fe > Cu > Ni > Cd. Essa ordem é semelhante aquela obtida para o tanque com macrófita para os elementos Co e Pb sugerindo dessa forma que nos dois tanques a captura de MPT é, preferencialmente, por esses dois metais. Outro fato recorrente e que novamente o Cd possui o pior rendimento percentual confirmando que, para esse metal, nenhum dos tanques montados possui habilidade para removê-lo da água contaminada de maneira eficiente.

Tabela 10 Resultados para os carregamentos no Filtro Plantado e controle.

Variável	Inicial	Média	Max.	Min	C.V	Rendimento (%)
	-----mg L ⁻¹ -----					
Cd	0,384	0,372±0,231	0,818	0,061	69,424	3,12
Contr.	1,198	0,986±0,276	1,088	0,536	27,999	-
Co	1,717	1,007±0,400	2,575	0,108	39,728	40,76
Contr.	5,491	4,918±0,807	5,282	3,869	16,417	-
Fe	3,266	2,983±1,055	5,797	1,491	35,372	8,66
Contr.	6,086	4,195±0,733	5,666	3,007	17,475	-
Ni	2,405	2,282±0,481	3,540	1,616	17,929	5,11
Contr.	6,062	5,499±0,607	6,000	4,14	11,039	-
Pb	3,784	3,002±2,123	6,864	0,084	64,274	20,66
Contr.	6,639	6,330±0,602	6,212	6,019	8,209	-
Mn	1,496	1,353±0,418	2,505	0,763	30,931	9,55
Contr.	2,328	2,034±0,629	2,026	1,211	26,971	-
Cu	0,938	0,887±0,632	2,194	0,022	71,204	5,43
Contr.	2,447	1,891±0,336	2,416	1,208	17,788	-

Média e DP=desvio padrão de n=3; CV=Coefficiente de Variação [(DP/Média)*100] e Rendimento=[(Média/Quantidade Inicial)*100]-100

Outra característica observada no conjunto de dados obtidos para o filtro plantado e que o rendimento de remoção dos MPT obtido para os três carregamentos foi menor para todos os

metais comparado ao tanque com macrófitas, esse fato pode estar relacionado a menor disponibilidade dos MPT nesse compartimento uma vez que apresentaram reduções em suas concentrações no tanque com macrófitas. As principais baixas de rendimento ocorreram para os metais Pb ($\Delta=41,88\%$), Cd ($\Delta=40,71\%$), Ni ($\Delta=34,92\%$) e Mn ($\Delta=32,21\%$) os demais MPT apresentaram valores iguais ou superiores a 20% não excedendo a 33%.

O *boxplot* (Figura 27) mostra diferenças entre as variâncias para todos os MPT na comparação filtro plantado e controle. Da mesma forma que no tanque com macrófita e controle no filtro plantado as medianas são menores que aquelas obtidas para o seu controle, ressaltando que, para o filtro plantado existe a ação da *Alocasia macrorrhiza* e substrato argiloso. Outro fato percebido é que no filtro plantado há uma acentuada variação para o Pb oriunda provavelmente do acúmulo desse metal dentro da tanque ao término dos carregamentos realizados. Essa variação acentuada para o Pb, juntamente com a diferença significativa nos *boxplots* do filtro plantado e seu controle foram igualmente notadas no tanque com macrófitas e controle.

No filtro plantado a análise pelo *boxplot* mostrou menor variação para a os metais Cd, Co, Fe e Ni do que no tanque com macrófitas. Esse comportamento pode ser justificando, conseqüentemente, pela menor disponibilidade na concentração desses metais durante o período do experimento, ratificando a observação feita no tanque com macrófitas de que quanto maior a disponibilidade para a *Pistia stratiotes* maior será a captura dos MPT. *Alocasia macrorrhiza*, da mesma forma, apresenta esse comportamento muito embora, deva-se considerar que no filtro plantado a captura dos MPT tem auxílio do substrato argiloso.

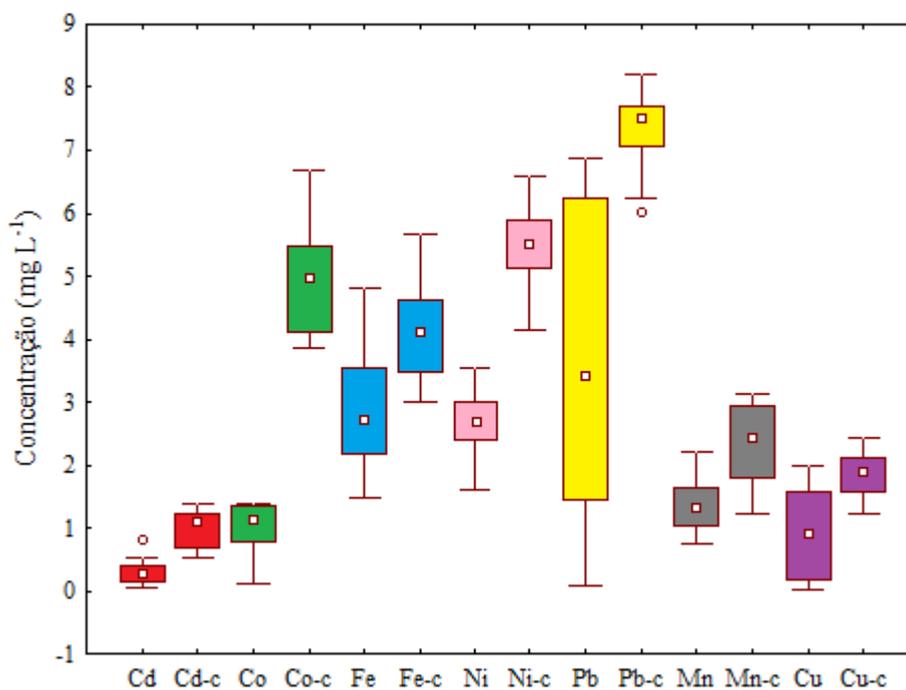


Figura 27 Boxplot para os MPT no filtro plantado e controle(c).

Da mesma forma que no tanque com macrófitas no filtro plantado foram observadas reduções lineares (Figura 28) em função do tempo de contato com a *Alocasia macrorrhiza* e substrato argiloso para os metais, Cu, Co, Cd e Fe, contudo, os valores de r^2 foram inferiores àqueles obtidos para os metais que apresentaram essa característica no tanque com macrófitas, contudo o Cu foi exceção, visto que apresentou, no filtro plantado, significativa linearidade em sua redução ($r^2=0,980$). Esse fato sugere que no filtro plantado há uma ação efetiva porém pontual por parte da *Alocasia macrorrhiza* e do substrato argiloso no processo de captura do Cu uma vez que o rendimento percentual não apresentou resultado satisfatório nos outros carregamentos realizados para esse metal.

Co, Fe e Cd também apresentaram boa linearidade de redução durante um período de carregamento no filtro plantado (Figura 11), entretanto para o Cd esse fato pode estar relacionado a efeitos sinérgicos com alguns dos metais que com ele apresentaram bom rendimento em sua redução (Fe, Co ou até mesmo Pb) visto que no tanque com macrófitas essa particularidade foi sugerida por meio da montagem do tabela de correlação de Pearson.

No ambiente aquático o Fe, que pode apresentar-se nas formas de Fe^{2+} , Fe^{3+} e em complexos quelatos, tem mobilidade controlada metabolicamente pelas plantas sendo sua absorção regulada pelo pH, condições ótimas são relatadas para sua absorção em meio levemente ácido. (RAI et al. 2009). Durante o período do experimento foram observadas variações do pH em torno de 6 e 7 no filtro plantado o que pode ter auxiliado na boa redução obtida para o Fe tanto no tanque com macrófitas quanto no filtro plantado.

Ni, Mn e Pb não apresentaram linearidade para sua redução em nenhum dos carregamentos realizados. A variação de suas concentrações no filtro plantado ao longo dos três carregamentos é mostrado pela figura 29. Dentre esses metais o Pb apresentou maior quantidade

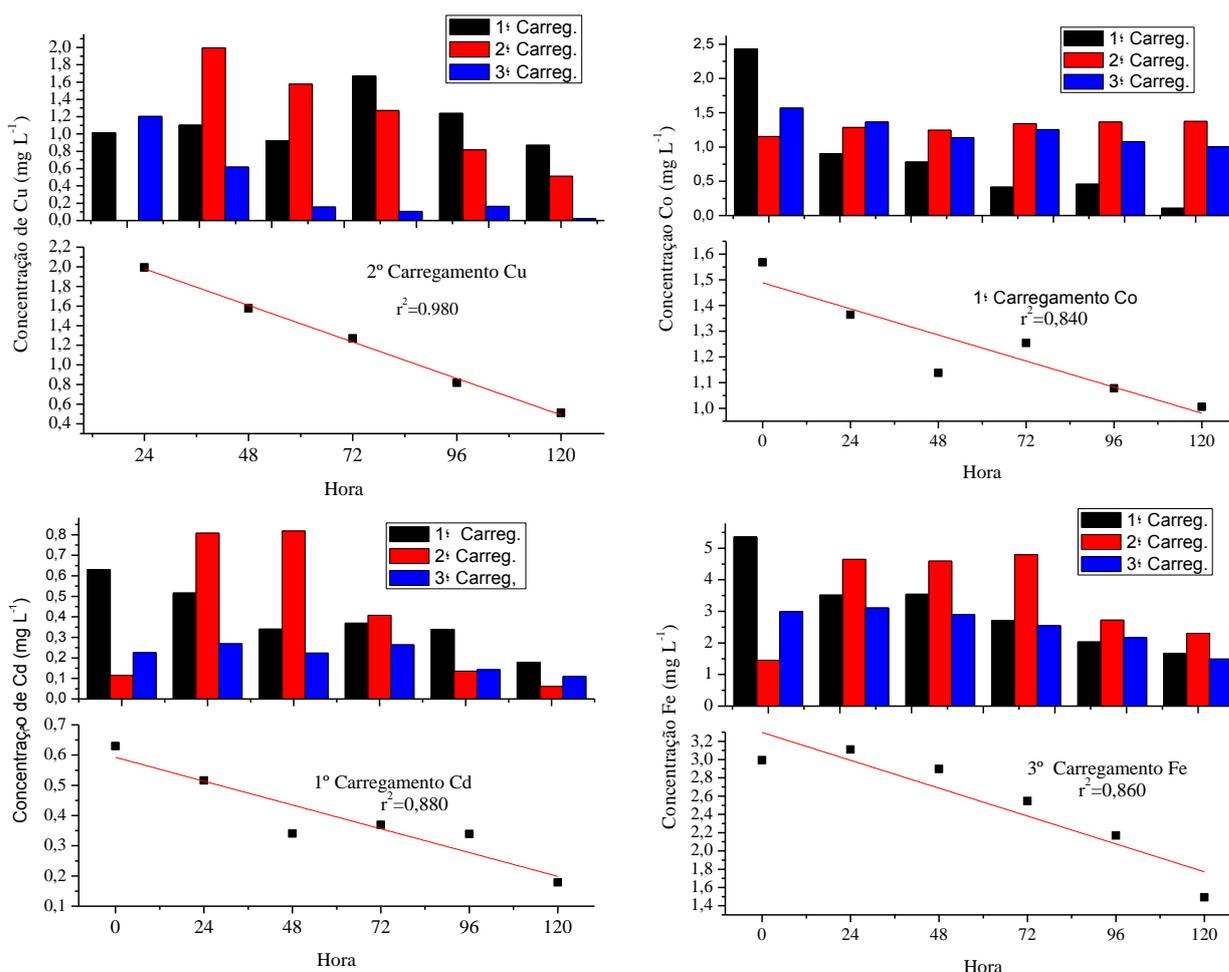


Figura 28: Variação da concentração e correlação linear para Cu, Co, Cd e Fe no filtro plantado.

de concentração média disponível ($\sim 3,800 \text{ mg L}^{-1}$), Ni e Mn apresentaram respectivamente 2,400 e $1,500 \text{ mg L}^{-1}$. Filtros plantados de fluxo subsuperficial vertical apresentam relatos na literatura de bom desempenho na remoção de Pb (CHEN et al., 2009), Mn e Ni (RENMAN et al., 2009), muito embora os relatos seja direcionados para o uso de espécies já identificadas como eficientes na remoção desses MPT como o *Juncus sp.* e *Phragmites australis* assim sendo *Alocasia macrorrhiza* tem mostrado bom desempenho na redução da concentração desses metais.

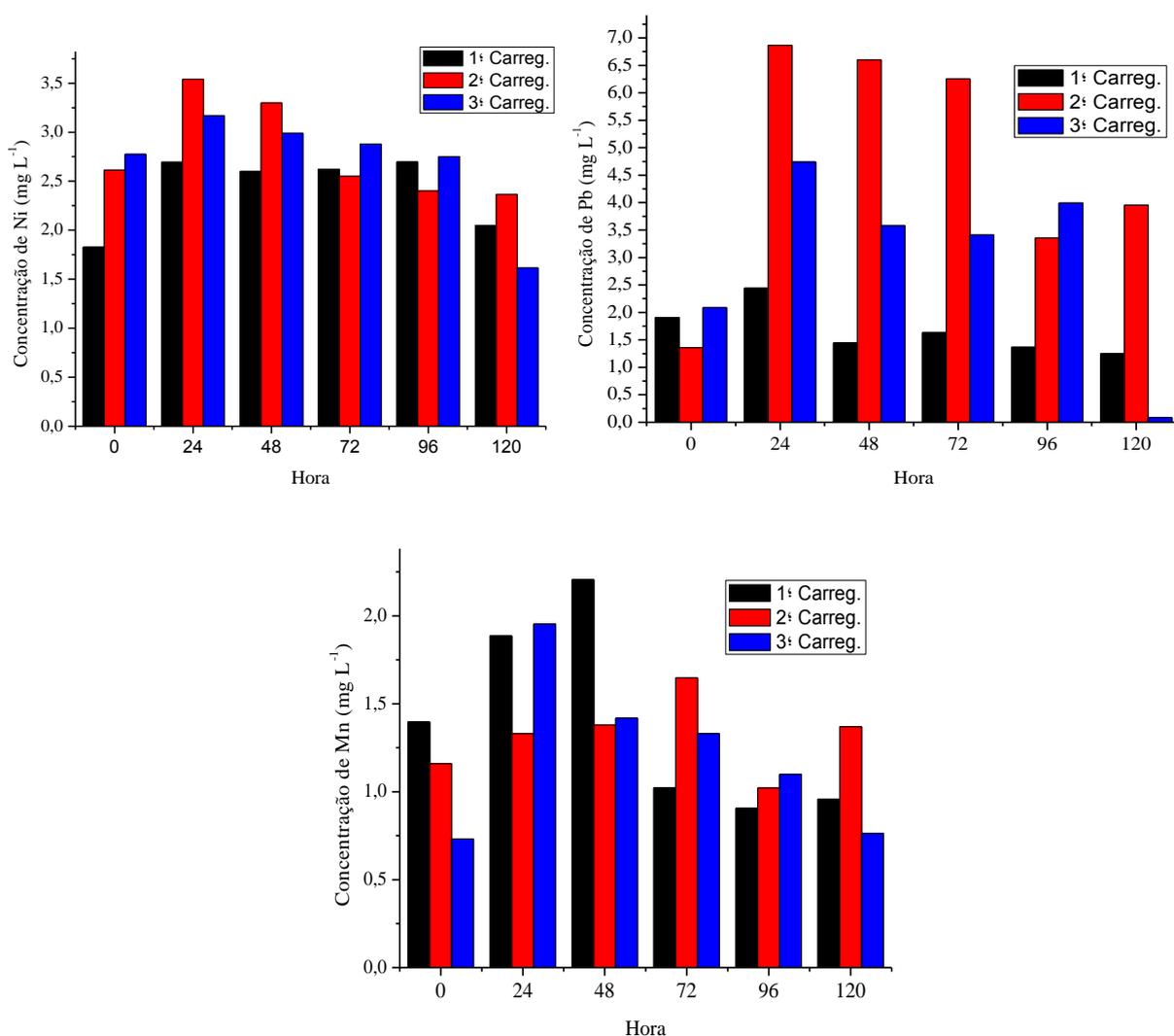


Figura 29 Variação da concentração para Ni, Pb e Mn no filtro plantado.

Análise de MPT na raiz, caule e folha da *Alocasia macrorrhiza*.

A tabela 11 mostra as seqüências de concentração de MPT para os três carregamentos realizados no filtro plantado na raiz, caule e folha da *Alocasia macrorrhiza*. Da mesma forma que a *Pistia stratiotes*, *Alocasia macrorrhiza* absorve todos os MPT presentes na água.

Tabela 11: Ordem dos MPT nos carregamentos e raiz, caule e folha da *Alocasia macrorrhiza*

Carregamento	Ordem de concentração dos MPT no início de cada carregamento de água		
1°	Fe > Co > Pb > Ni > Mn > Cu > Cd		
2°	Ni > Fe > Pb > Mn > Co > Cu > Cd		
3°	Fe > Ni > Pb > Co > Cu > Mn > Cd		
Carregamento	Ordem de concentração de absorção dos MPT nas raízes, caule e folhas da <i>Alocasia macrorrhiza</i>		
	Raiz	Caule	Folha
Início	Co > Cu > Cd ND = Fe, Ni, Pb e Mn	Cu > Cd ND = Fe, Ni, Pb, Mn e Co	Pb > Cu > Cd ND = Fe, Ni, Mn e Co
1°	Pb > Ni > Mn > Cu > Co > Fe > Cd	Ni > Pb > Cu > Mn > Co > Fe > Cd	Pb > Ni > Co > Cu > Mn > Cd ND=Fe
2°	Pb > Ni > Co > Mn > Fe > Cu > Cd	Ni > Fe > Pb > Co > Cu > Mn > Cd	Ni > Pb > Co > Cu > Cd > Mn ND=Fe
3°	Pb > Co > Fe > Cu > Ni > Mn > Cd	Pb > Co > Fe > Ni > Cu > Mn > Cd	Pb > Fe > Co > Cu > Mn > Ni > Cd

ND = Não detectado.

Comparando a seqüência de absorção da *Pistia stratiotes* e *Alocasia macrorrhiza* nota-se a preferência por aqueles metais que a elas estão mais disponíveis, assim sendo Pb, Co e Ni são os metais em comum que apresentam-se em maior quantidade em seus tecidos, na outra extremidade da disponibilidade Cd apresenta-se como o de menor concentração e conseqüentemente de menor redução no filtro plantado.

Especificamente para o filtro plantado e *Alocasia macrorrhiza* destacam-se:

- i) Pb, Ni e Fe como os elementos em maior concentração inseridos dentro do filtro plantado nos três carregamentos realizados;
- ii) Na raiz há predominância dos metais Pb, Ni e Co nos três carregamentos;

- iii) No caule Ni, Pb e Fe são os majoritários;
- iv) Na Folha da *Alocasia macrorrhiza* Pb, Ni, Fe e Co possuem maior concentração.

O processo de captura e translocação de nutrientes e outros elementos nos tecidos das plantas é relatado em vários trabalhos na literatura (CLEMENS, 2001; HALL, 2002; LUGON-MOULIN et al. 2004; ASSUNÇÃO et al., 2010; RASCIO E NAVARIO-IZZO 2011) em praticamente todos há a descrição da regência de vários fatores, tais como: espécie de vegetal, pH, necessidade de suprimento, disponibilidade da espécie além de uma boa oxigenação produzidas pelas folhas em direção as raízes. Nesse contexto *Alocasia macrorrhiza* demonstra possuir excelente captura e mobilidade para os elementos Pb, Ni e boa mobilidade para Co e Fe, uma vez que estão presentes nas raízes, folhas e caules da planta constantemente nos três carregamentos realizados no filtro plantado.

Freitas (2009) em estudo conduzido em casa de vegetação com *Alocasia macrorrhiza* e concentrações definidas para os metais Pb, Ni, Cr, Cu, Zn e Cd obteve resultado satisfatório para o Pb em todas as partes da planta, afirma o autor que Cu foi único metal que não apresentou variação significativa nas partes da *Alocasia macrorrhiza*. Nesse trabalho os resultados demonstram igualmente a habilidade da planta pelo Pb muito embora Ni, Co e Fe façam parte da preferência da planta. A Figura 30 mostra a distribuição dos MPT na raiz, caule e folha da *Alocasia macrorrhiza* durante os três carregamentos realizados. Nota-se pela figura um crescente acúmulo dos MPT ao longo dos carregamentos que auxilia no entendimento de que essa planta encaixa-se facilmente no grupo daquelas com capacidade de captura e translocação de MPT sobretudo Pb, Ni, Co e Fe.

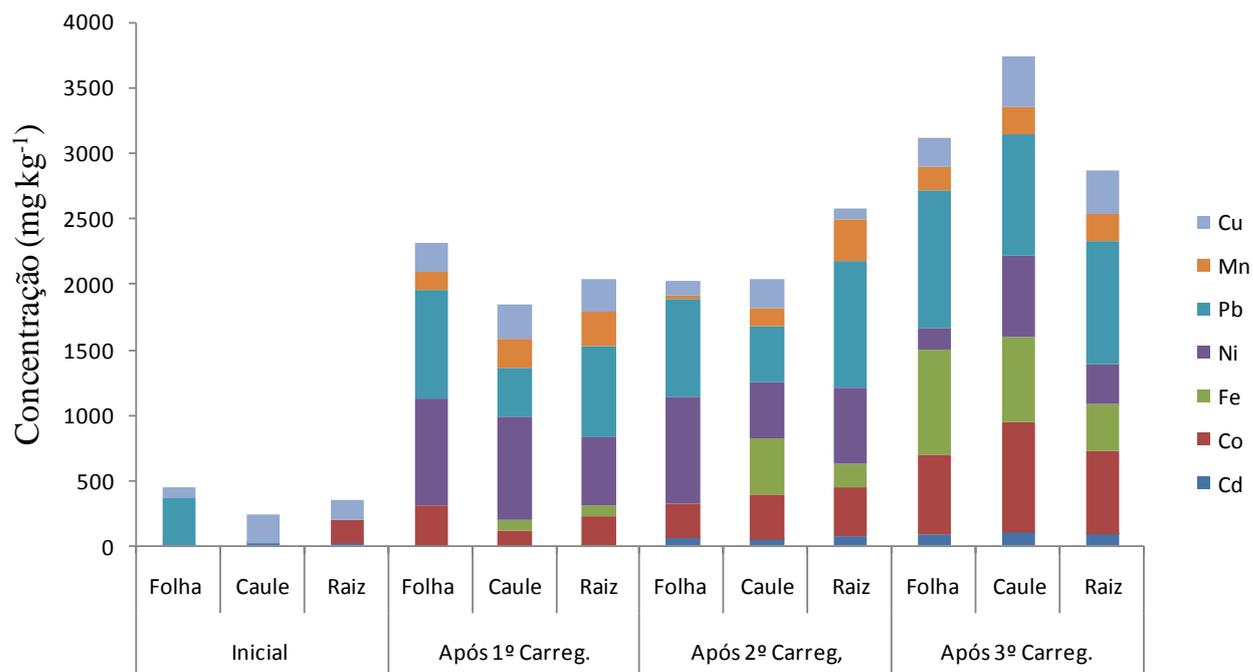


Figura 30: Concentração dos MPT nos tecidos da *Alocasia macrorrhiza*.

Análise dos MPT no substrato argiloso

O substrato argiloso presente no filtro plantado foi analisado quanto a concentração de MPT capturado por essa parte do filtro plantado, os resultados compõem a Figura 31. Na figura é possível observar um crescente aumento nas quantidades de todos os MPT, destacam-se Fe, Ni, Pb e Co com maior quantidades absorvidas pelo processo de adsorção.

O Fe possui relato na literatura como sendo o metal que mais facilmente substitui o alumínio isomorficamente em sítios octaédricos dos argilominerais (RAMOS, 2008). Fatores como pH e disponibilidade são auxiliares no mecanismo de adsorção a superfícies dos argilos minerais. Försrtner (2004) relata que as partículas de silicatos como a caulinita são carregadas positivamente em pH abaixo de 2,2 todavia, se os valores desse parâmetro estiverem entre 7 e 9,5 haverá uma mudança nas cargas superficiais dos argilos minerais de modo a facilitar a adsorção de metais na forma de hidróxidos metálicos do tipo $M(OH)^+$.

Para o filtro plantado os valores do pH estiveram na faixa de 7 e 8 permitindo assim que o mecanismo de adsorção ocorresse de maneira mais acentuada. Aliado a essa característica Pb, Co e Ni apresentam a mesma carga divalente do Fe o que, até certo ponto auxilia o entendimento

para a compreensão da alta adsorção verificada . Todavia Mn e Cu não apresentaram as mesmas quantidades adsorvidas no substrato argiloso apesar de igualmente possuir a mesma carga e teoricamente as mesmas interações iônicas. Esse fato pode estar relacionado as competições possivelmente existentes nos sítios de adsorção desses metais.

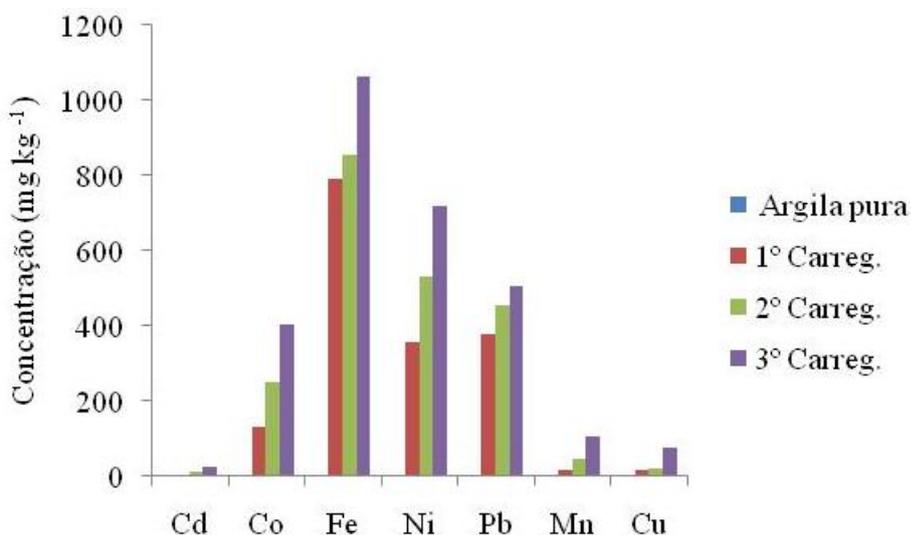


Figura 31: Concentração dos MPT existentes no substrato argiloso no filtro plantado.

Da mesma forma que no tanque com macrófitas a matrix de correlação de Pearson foi montada a fim de buscar correlações fortes positivas e negativas entre os MPT que estiveram presentes no filtro plantado, os dados são mostrados na tabela 12. Nota-se fortes correlações ($r > 0,50$) para os MPT Fe-Cd, Ni-Cd, Fe-Ni Fe-Mn

Tabela 12: Matrix de correlação de Pearson para os MPR no filtro plantado.

	Cd	Co	Fe	Ni	Pb	Mn	Cu
Cd	1,000						
Co	0,098	1,000					
Fe	0,807	0,450	1,000				
Ni	0,697	0,374	0,669	1,000			
Pb	-0,027	0,299	0,097	0,335	1,000		
Mn	0,274	0,313	0,578	0,413	0,415	1,000	
Cu	-0,057	0,242	0,049	0,291	0,097	0,401	1,000

Conclusão

O sistema montado apresentou bom desempenho na redução de todos os MPT analisados, contudo o tanque com macrófitas apresentou melhor redução quando comparado ao filtro plantado. Especificamente tanto o tanque com macrófitas e o filtro plantado foram mais eficientes para os metais Pb e Co. Efetivamente *Pistia stratiotes* absorve Pb e Fe nas raízes e Pb e Co nas folhas enquanto *Alocasia macrorrhiza* absorve Pb e Ni nas raízes; Ni e Fe no caule e Pb e Ni nas folhas. Cd foi o metal que apresentou pior desempenho de redução nos tanques montados assim como também foi o metal de menor concentração nos tecidos das plantas utilizadas no sistema.

Bibliografia

ZHI, W.; JI, G. Constructed wetlands, 1991-2011: A review of research development, current trends, and future directions. **Science of Total Environment** v.441, p.19-27, 2012.

ATSDR. Agency for toxic substances and disease registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, 587p. 1999.

SIOLI, H. Hydrochemistry and geology in the Brazilian Amazon region. **Amazoniana**. v.1, p.74-83, 1984.

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of the Total Environment**. v.380, p.48-65, 2007.

FAVAS, P. J. C.; PRATAS, J.; PRASAD, M. N. V. Accumulation of arsenic by aquatic plants in large-scale conditions: Opportunities for phytoremediation and bioindication. **Science of the Total Environment**. v. 433, p.390-397, 2012.

PIO, M. C. D. S.; SOUZA, K. D. S. D.; SANTANA, G. P. Capacidade da *Lemna aequinoctialis* para acumular metais pesados de água contaminada. **Acta amazonica**, no prelo, 2012.

CLEMENS, S., Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis, **Planta**, v. 212, p. 475-486, 2001.

FREITAS, J.C. **Avaliação da *Alocasia macrorrhiza* como fitorremediadora dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn**. Amazonas: UFAM, 2009. Tese (Doutorado em Biotecnologia). Pós Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal do Amazonas, 2009.

MISHRA, V.K.; TRIPATHI, B.D. Concurrent removal and accumulation for heavy metals by the three aquatic macrophytes. **Bioresource Technology** v.99, p.7091-7097, 2008.

MARCHAND, L.; MENCH, M.; JACOB, D.L.; OTTE, M.L. Metal and metalloid removal in constructed *wetland*, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. **Environmental Pollution**. v.158, p.3447-3461, 2010.

LIZAMA, A.K.; FLETCHER, T.D.; SUN, G. Removal processes for arsenic in constructed *wetland*. **Chemosphere**. v.84. p.1032-1043, 2011.

KAMAL, M.; GHALY, A. E.; CÔTE, R. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. **Environment International**. v.29, p.1029-1039, 2004.

CHENG, S.; GROSSE, W.; KARRENBROCK, F.; THOENNESSEN, M. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. **Ecological Engineering**. v.18, p.317-325, 2002.

SOUTHICHAK B, NAKANO K, NOMURA M, and CHIBA N. 2006. *Phragmites australis*: A novel bioabsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Water Research** v.40, p. 2295–2302, 2006.

RAI, P. K. Heavy metal pollution in aquatic ecosystems and its phytoremediation using wetland plants: an ecosustainable approach. **International Journal of Phytoremediation**. v.10, p.133-160, 2008.

PRASAD, M.N.V.; MALEC, P.; WALOSZEK, A.; BOJKO, M.; STRZAŁKA, K. Physiological responses of *Lemna trisulca* L. (duckweed) to calcium and copper bioaccumulation. **Plant Science**. v.161,p. 881-889, 2001.

FREITAS, J.C.; SANTANA, G. P. Avaliação da *Alocasia macrorrhiza* como fitorremediadora de metais pesados. **Ceres**, no prelo, 2012.

JUNIOR, I. L.C. **Cinética de bioacumulação do íon Pb^{2+} na macrófita aquática *Pistia stratiotes***. Paraná: UNIOESTE, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007.

HADAD, H.R.; MAINE, C.A.; BONETTO, C.A. Macrophyte growth in a pilot scale constructed wetland for industrial wastewater treatment. **Chemosphere**. v.63, p.1744-53, 2006

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus (AM). **Acta Amazonica**. v.37, n.1, p.111-118, 2007.

MASUTTI, M. B.Ç ESPÍNDOLA, E. L. G.; NOGUEIRA, A. M.; SIMÕES, F. C. F. Sensibilidade a cromo e cobre por *Oreochromis niloticus* e *Pistia stratiotes*. **Journal Brazilian Society Ecotoxicology**. v.1, n.1, p.37-42, 2006.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A.F.. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). **Chemosphere**. v. 57, p.997-1005, 2004.

SANTOS, C. L. **Acúmulo e toxidez de manganês em macrófitas aquáticas flutuantes livres**, Minas Gerais, UFV, 2009. Dissertação.(Mestrado em Botânica) Departamento de Biologia Vegetal. Universidade Federal de Viçosa, 2009.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554p. p.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**. v.56, p.15-39, 2005.

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.

CHEN, M.; TANG, Y.; LI, X.; YU, Z. Study on the heavy metals removal efficiencies of constructed *wetlands* with different substrates. **Journal Water Resource and Protection**. v.1, p.1-57, 2009.

RENMAN, A.; RENMAN, G.; GUSTAFSSON, J. P.; HYLANDER, L. Metal removal by bed filter materials used in domestic wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v.166, p.734-739, 2009.

HALL, J.L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. **Journal Experimental Botany**. v.53, p.1-11, 2002.

LUGON-MOULIN, N.; ZHANG, M.; GADANI, F.; ROSSI, L.; KOLLER, D.; KRAUSS, M.; WAGNER, G.J. Critical review of the science and options for reducing cadmium in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) and other plants. **Advances Agronomy**. v. 83, p.111–180, 2004.

ASSUNÇÃO, A.G.L.; Arabidopsis thaliana transcription factors bZIP19 and bZIP23 regulate the adaptation to zinc deficiency. **Proceedings of National Academy Sciences**. v.107, p.10296-10301, 2010.

RASCIO, N.; NAVARIO-IZZO, F.; Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**. v.180, p.169-181, 2011.

RAMOS, A. M. **Estudo Químico e Minerológico dos Sedimentos de Cinco Lagos da Amazônia Central**. UFAM, 2009. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, 2009.

FÖSRTNER, U. Traceability of sediment analysis. **Trends Analytical Chemistry**, v. 23, p. 217-236, 2004.

Capacidade da *Lemna aequinoctialis* para acumular metais pesados de água contaminada

Mauro Célio da Silveira PIO¹, Katiúscia dos Santos de SOUZA², Genilson Pereira SANTANA³

RESUMO

A capacidade das plantas em tolerar e absorver quantidades elevadas de metais pesados é usada como uma tecnologia promissora para limpeza de resíduos perigosos em ambientes altamente contaminados. O desempenho da macrófita *L. aequinoctialis* em absorver metais pesados foi estudado durante sua floração em dois períodos de amostragem diferentes. As amostras de *L. aequinoctialis* e água foram coletadas por 800 horas em intervalos de 48 horas. A quantidade de Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Zn e Fe presente na *L. aequinoctialis* e água foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados foram avaliados pelas técnicas de estatística de componentes principais (PCA), análise de agrupamento hierárquico (HCA) e *boxplot*. Os resultados mostram que a rizofiltração da *L. aequinoctialis* remove altas quantidades de metais pesados na seguinte ordem Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn. No entanto, observou-se que mudanças significativas na composição química, pH e condutividade elétrica da água alteram a capacidade de absorção da *L. aequinoctialis*.

PALAVRAS-CHAVE: Fitorremediação, macrófitas aquáticas, *Lemnaceae*.

Ability of *Lemna aequinoctialis* for removing heavy metals from wastewater

ABSTRACT

Plant ability for tolerating and accumulating high amount of heavy metal is used as a promissory technology for removing contaminants from highly polluted environments. The ability of the macrophyte *L. aequinoctialis* to remove heavy metal was studied in two different sampling times during its flowering. Samples of plant tissue *L. aequinoctialis* and water were collected for 800 hours at 48 hour intervals. Concentrations of Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Zn, and Fe present in *L. aequinoctialis* and water were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Data were subjected to the techniques of principal components analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA) and *boxplot*. We found that rhizofiltration of *L. aequinoctialis* removes high amount of heavy metal in this order: Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn. Only significant changes in chemical composition of the water, pH and electrical conductivity alter the absorption capacity of *L. aequinoctialis*.

KEYWORDS: Phytoremediation, duckweed, *Lemnaceae*

^{1,2}Pós-Graduação em Química Analítica – Universidade Federal do Amazonas – UFAM. Emails mcpio@bol.com.br; katy_souza@yahoo.com.br

³ Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas – UFAM Av. Gal. Rodrigo Otavio de Lemos nº 3000 – Coroado – Campus Universitário - Setor 10 Instituto de Ciências Exatas – ICE – Manaus - Amazonas. Email gsantana@ufam.edu.br

INTRODUÇÃO

A contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados se tornou objeto de grande interesse, devido à incapacidade dos corpos hídricos de suportar a alta poluição provocada pela atividade antrópica intensa (Alvarez *et al.* 2002). Os metais pesados, diferentes dos poluentes orgânicos, persistem por muitos anos nos compartimentos aquáticos: sedimentos de fundo e em suspensão, em plantas ou peixes (Manahan 1999). De modo geral, eles são altamente tóxicos principalmente para a flora e fauna aquática (Mishra e Tripathi 2008), muito embora, diversas plantas possuem a habilidade de adaptação e sobrevivências nesses ambientes altamente contaminados (Lasat 2002).

A remoção dos metais pesados de ambientes aquáticos contaminados pode ser realizada com uso de várias tecnologias baseadas em processos físicos, químicos e biológicos (Rangsayaton *et al.* 2002; Guangyu e Viraraghavan 2002; Axtel *et al.* 2003).

Nós últimos anos, o uso de plantas e seus microorganismos para melhoria de solo, água ou ar, tornou-se ferramenta importante nos processos de remoção de uma quantidade enorme de poluentes orgânicos e inorgânicos como sais, metais, pesticidas e hidrocarbonetos de petróleo, às vezes, simultaneamente. A fitorremediação (uso de plantas para remover poluentes/contaminantes do ambiente) é uma técnica de baixo custo em comparação com outras formas de remediação, podendo fornecer subprodutos passíveis de comercialização como forrageiras, madeira e outros (Chandra e Kulshreshtha 2004). Existem cerca de 400 espécies de plantas distribuídas entre 45 famílias que tem capacidade de absorver metais pesados, dentre as quais se encontram as macrófitas aquáticas (Robach *et al.* 1996; Prasad *et al.* 2001).

As macrófitas podem acumular até 100.000 vezes a quantidade de metais pesados em relação a sua biomassa por um processo denominado rizofiltração (Rai 2009). Destacam-se a *Pistia stratiotes* L., *Eichronia crassipes*, *Azolla pinata*, *Spirodela polyrrhiza* que apresentam maior eficiência no seqüestro de metais pesados (Miretzky *et al.* 2004).

Promissoramente as macrófitas da família *Lemnaceae* tornaram-se objeto de vários estudos para avaliar a capacidade das espécies em acumular metais pesados, principalmente *Lemna minor*, *Lemna gibba* e *Lemna trisulca* (Prasad *et al.* 2001; Dirilgen 2011).

Além de possuírem uma alta taxa de crescimento e ser de fácil cultivo, a diversidade ambiental que ocorre na rizosfera das macrófitas promove várias reações químicas e biológicas, capazes de aumentar a purificação da água contaminada (Hadad *et al.* 2006). As macrófitas aquáticas se mostraram eficientes também na remoção de sólidos em suspensão, nutrientes e substâncias orgânicas tóxicas (Lewis 1995). Essas

características são a base de sistemas de alagados construídos, denominados terras alagadas (*wetlands*), cuja eficácia no tratamento de águas contaminadas por fontes industriais e domésticas é comprovada pela quantidade de relatos existentes na literatura (Cheng *et al.* 2002).

O processo de escolha das plantas fitorremediadoras deve iniciar com aquelas espécies que são capazes de sobreviver em ambientes contaminados. Nesses locais é possível encontrar plantas que podem ser tolerante, sensível, acumuladora e/ou hiperacumuladora de metais pesados entre outros contaminantes (Lasat 2002). Dessa forma, a *L. aequinoctialis*, que cresce desordenadamente em uma região inundada e poluída do Pólo Industrial de Manaus – PIM (Silva *et al.* 1999) é uma candidata em potencial a fitorremediação de metais pesados. De fato, a *L. aequinoctialis* já mostrou que tem capacidade de tolerar níveis consideráveis de Cd (Yin *et al.* 2002), porém poucos são os relatos do uso dessa macrófita como espécie capaz de realizar rizofiltração de outros metais pesados.

L. aequinoctialis foi estudada com o propósito de averiguar sua capacidade de reter metais pesados e, conseqüentemente, contribuir para o aumento do acervo de conhecimento acerca deste membro da família *Lemnaceae* em termos de fitorremediação de ecossistemas aquáticos contaminados.

MATERIAL E MÉTODO

Descrição da área de estudo

L. aequinoctialis (*Lemnaceae*) cresce em uma região da cidade de Manaus, cujo clima é classificado como equatorial quente e úmido, com duas estações ao longo do ano: i) chuvosa, que ocorre entre os meses de novembro e junho, período em que a temperatura é mais amena; e ii) seca de julho a outubro, período de sol intenso e temperaturas elevadas em torno de 38,0 °C, atingindo cerca de 40,0 °C, no mês de setembro, o mais quente do ano (Franzinelli e Igreja 2002).

A região inundada se encontra dentro PIM especificamente no Igarapé do Quarenta (IG40) entre as latitudes 03°04'16,95" e 03°08'83,5" S e longitudes 59°55'62,35" e 60°01'31,42" W sendo um afluente da bacia hidrográfica dos Educandos. O IG40, com 28 km de extensão, nasce na Zona Leste de Manaus. Ao longo de seu percurso recebe a contribuição de 23 afluentes; 12 estão localizados no PIM. Na microbacia do IG40, apesar de todo processo de ocupação industrial, existem vários fragmentos de floresta nativa e secundária. Por falta de política efetiva de tratamento de efluentes esses fragmentos são contaminados por despejos industriais do PIM. A *L. aequinoctialis* cresce na região do PIM em uma área de mata secundária formada por terraços de inundação. Por causa dos efluentes despejados nesse local, freqüentemente se observa o crescimento desordenado da *L. aequinoctialis*. Outro aspecto

que caracteriza a região inundada é a alta quantidade de metais pesados contidos nos sedimentos, água e até mesmo em peixe (Santana e Chaves 2009).

Coleta de Amostras

As amostras de *L. aequinoctialis* pesando cerca de 1 kg foram coletadas, pelo período matutino, com auxílio de uma peneira de plástico de malha 1 mm, em intervalos de 48 horas, durante 800 horas de floração em duas épocas do ano totalizando 18 amostras. Após as coletas as amostras foram lavadas com água destilada em laboratório. A primeira coleta ocorreu em dezembro de 2008 a janeiro de 2009; e a segunda em setembro e outubro de 2010. Nas duas coletas, amostras de água também foram recolhidas, sendo realizadas medidas de pH (330 i, WTW, Alemanha) e condutividade elétrica (LF37, Leitfähigkeit, Alemanha). Cerca de 1 L de água foi acondicionada em frasco de polietileno previamente lavado com HNO₃ 10% (Csuros e Csuros 2002). Ao término das coletas da *L. aequinoctialis* e água as amostras foram analisadas por FAAS.

Determinação das concentrações de metais pesados

Digestão e pré-concentração das amostras de água foram realizadas em alíquotas de 100,0 mL, previamente filtrada em membrana Millipore 0,45 µm de poro. Cada alíquota foi aquecida a 100 °C juntamente com 10 mL de HNO₃ concentrado até o volume de 25 mL.

No caso da *L. aequinoctialis*, amostras de cerca 0,500 g secas a temperatura ambiente por três dias foram digeridas usando uma mistura HNO₃/HClO₄ (4:1) em bloco digestor a 200 °C por duas horas até completo clareamento do extrato (Malavolta 1994).

As concentrações dos metais pesados Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Pb, Zn e Fe presentes nas amostras de água e *L. aequinoctialis* digeridas foram determinadas por FAAS (ASS 3300, Perkin Elmer, EUA) em chama de ar/acetileno, pelo método padrão (Welz 1985).

O coeficiente de bioacumulação foi calculado pelo quociente entre a média das concentrações do elemento analisado pelo valor obtido a cada hora de amostragem realizada (Dushenkov 1995; Mkandawire e Dudel 2007).

Os reagentes usados em grau analítico e as soluções estoques dos cátions de metais pesados, 1.000 mg L⁻¹, foram preparadas a partir de padrões Specsol rastreáveis ao NIST (National Institute of Standards and Technology), e cada medida de absorção atômica realizada em triplicata.

Tratamento estatístico

Os dados obtidos foram tabulados em uma matriz segundo o número de amostras, sendo analisados pelas técnicas exploratórias dos componentes principais (PCA) e

hierárquicas (HCA). A análise multivariada com a construção do dendrograma foi utilizada com o objetivo de buscar similaridades entre as horas de estudo com maior influência no processo de absorção de metais pesados pela *L. aequinoctialis* nos dois períodos de amostragem.

Dentro do estudo exploratório foram obtidos valores de análise multivariada para componente principal com o objetivo obter quais metais pesados tiveram maior peso na formação dos grupos apresentados pelo dendrograma. Para a interpretação dos resultados obtidos pelo PCA foram considerados apenas aqueles autovalores > 1 que são considerados de interesse para a interpretação dos dados estatísticos. Os dendrogramas obtidos pelo HCA foram obtidos levando em conta a distância euclidiana, calculada pelo método de Ward:

$$D_{ik} = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_{ij} - x_{kj})^2}$$

x_{ij} e x_{kj} são os valores das variáveis j para amostras i e k e n é o número de variáveis (Otto 1999).

Outra ferramenta utilizada na análise dos dados foi a construção dos gráficos de *boxplot* para análise do comportamento da variabilidade dos valores de pH, condutividade elétrica, metais pesados na *L. aequinoctialis* e água obtidos para os dois períodos de amostragem. O objetivo de usar essa ferramenta foi para representar a distribuição dos dados com base em alguns de seus parâmetros de dispersão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição de metais pesados encontrados na água nas duas coletas variou consideravelmente desde valores dentro do permitido pela resolução 357 do CONAMA de 2005 até níveis que chegam a cerca de 5.000 vezes acima (Fe 5540 mg L⁻¹, Ni 574 mg L⁻¹, Tabela 1). A alta variação dos níveis de metais pesados mostra que as indústrias do entorno da área alagada não possuem qualquer tipo de tratamento adequado dos seus efluentes.

Tabela 1 - Concentração de metais em mg L⁻¹ encontrada na água nas duas coletas

Metal	Média	Dp	Mínimo	Máximo	CONAMA
Co	45,4	30,7	ND	91,7	0,05
Zn	45,5	76,3	0,1	363,0	0,18
Mn	10,0	19,0	ND	53,3	0,10
Fe	955,7	1139,8	98,3	5540,0	0,30
Cr	158,4	164,6	ND	390,0	0,05
Ni	266,0	271,2	ND	574,7	0,03

Dp = desvio padrão de n = 18, ND = Não detectado
CONAMA Resolução 357/2005

As análises químicas da macrófita revelam que a *L. aequinoctialis* é capaz de acumular altos níveis (valores máximos observados Cr 74 $\mu\text{g g}^{-1}$; Ni 54 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cu 70 $\mu\text{g g}^{-1}$; Fe 167 $\mu\text{g g}^{-1}$; Zn 20 $\mu\text{g g}^{-1}$; Mn 5 $\mu\text{g g}^{-1}$) dos metais pesados analisados, sendo diferente nos dois períodos de estudo. Esse fato ocorreu em virtude principalmente da alteração da composição química da água contaminada da primeira para a segunda coleta.

O *boxplot* mostra uma variação distinta nas medianas entre o primeiro e o segundo período de amostragem tanto nas amostras de água quanto na macrófita (Figura 1). Particularmente para a água o Fe foi o metal com maior variação apresentando valores de *outliers* nas duas coletas. Esse resultado sugere que o Fe possui concentrações com diferenças

significativas durante as horas amostradas. Por outro lado os demais metais apresentaram variâncias próximas dando a entender que não houve mudanças expressivas nos dois períodos amostrados apresentando apenas pequenas variações em suas concentrações para os metais pesados Zn, Mn, Cr e Ni. Chama a atenção o fato do Co ter sido detectado apenas na primeira coleta, mesmo assim com variação pequena nas horas amostradas.

De modo geral, a maior variância observada nos *boxplot* para a *L. aequinoctialis* ocorreu no primeiro período de amostragem, tendo o Cu, Ni e Zn apresentado valores de *outliers*, o que sugere uma mudança na performance de absorção desses metais pela *L. aequinoctialis*. Individualmente o Mn e Zn foram os únicos metais a não apresentarem

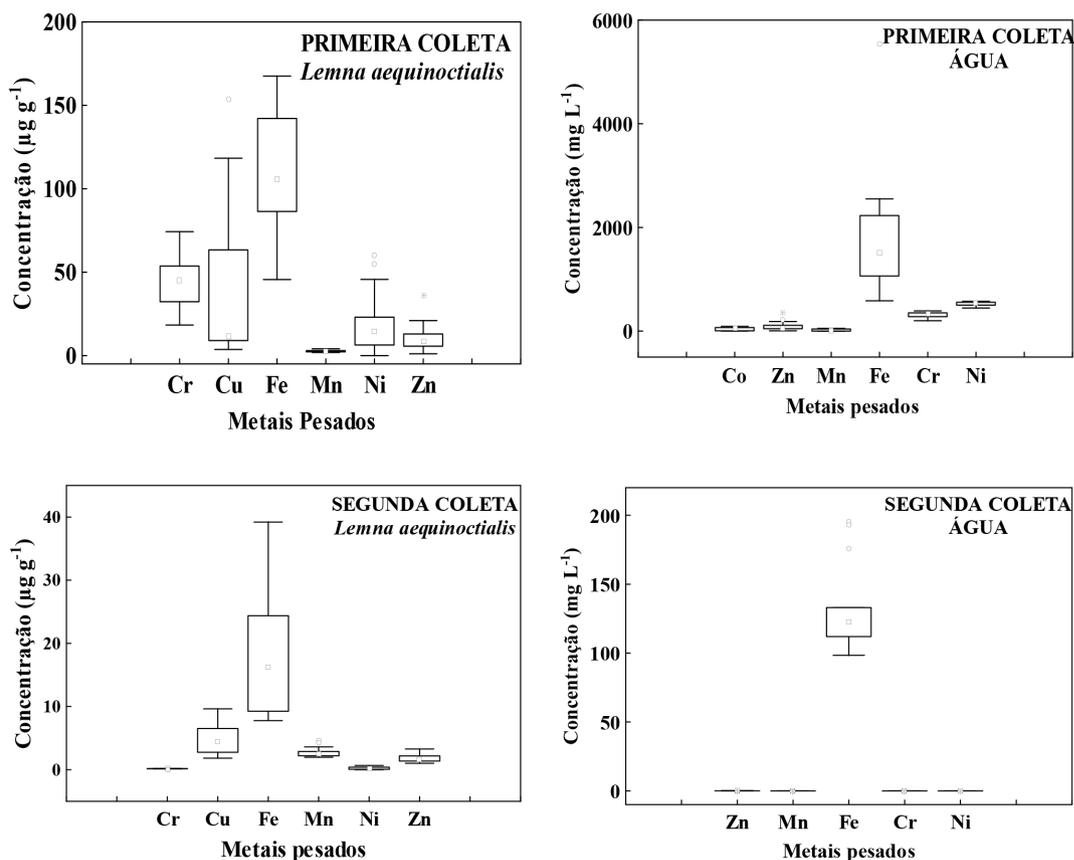


Figura 1 -Boxplots referentes à quantidade de metais pesados encontrados nas amostras de *Lemna aequinoctialis* e água para os dois períodos amostrados.

***Lemna aequinoctialis* - Primeira Coleta**–Cr (mediana=45; média=45); Cu (mediana=11; média=42); Fe (mediana=106; média=108); Mn (mediana= 3; média=3) Ni (mediana=14; média=20); Zn (mediana=9; média=10).

***Lemna aequinoctialis* - Segunda Coleta**–Cr (mediana=0,1; média=0,1); Cu (mediana=5; média=5); Fe (mediana=16; média=17); Mn (mediana=2; média=2) Ni (mediana=0,1; média=0,2); Zn (mediana=2; média=2).

Água – Primeira Coleta - Co (mediana=58; média=45); Zn (mediana=54; média=45); Mn (mediana=7; média=10); Fe (mediana=1523; média=955); Cr (mediana=336; média=158); Ni (mediana=551; média=266).

Água – Segunda Coleta - Zn (mediana=0,06; média=0,12) Mn (mediana=0,01; média=0,02) Fe (mediana=123; média=129); Cr (mediana=0; média=0,012); Ni (mediana=0 média=0,001)

variações significativas em suas variâncias nas duas coletas contrastando com Cr, Cu e Ni. Esse fato pode ser afirmado pela observação das extensões das hastes superior e inferior no *boxplot* referente aos metais pesados Cr, Fe e Ni sugerindo variações expressivas nas concentrações desses metais na macrófita.

Apesar de não ser detectado nos dois períodos de coleta na água, o Cu apresenta variações significativas, com dois *outliers* na primeira coleta. As variações indicam que para absorver quase totalmente por rizofiltração da água, a *L. aequinoctialis* demonstra certa habilidade por este metal. Esse atributo poderia ser a causa das modificações dos valores da primeira e terceira haste dos outros metais analisados.

O crescimento de algumas espécies da família *Lemnaceae* está condicionado aos níveis de metais pesados existentes nos corpos hídricos contaminados (Chandra e Kulshreshtha 2004). Quanto maior a quantidade de metais pesados há, inicialmente, uma inibição da capacidade de reprodução da macrófita em função da toxicidade produzida pelo elemento envolvido (Boniardi *et al.* 1999). Entretanto, a *Lemna minor* e *Lemna gibba* após algum tempo de exposição a altos teores de metais pesados passam a ter tolerância, adaptam-se e começam a acumular grandes quantidades destes contaminantes por rizofiltração (Kara *et al.* 2003). Esse comportamento é encontrado no ecossistema aquático do PIM indicando que a *L. aequinoctialis* também possui elevada capacidade de reprodução em ambientes aquáticos com elevada carga de metais pesados.

Apesar de ser considerado um elemento não essencial e altamente tóxico causando efeito prejudicial ao crescimento de plantas quando as concentrações estão acima de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Misha e Tripharti 2008), o Cr foi o metal pesado que apresentou altos valores (74 $\mu\text{g g}^{-1}$) de absorção pela *L. aequinoctialis*.

Quando é verificada a média da variação na quantidade de metais pesados absorvidos pela *L. aequinoctialis* da primeira para a segunda coleta, observa-se aumento considerável da concentração de Cr, Cu, Fe, Ni e Zn (Tabela 2). Em termos de coeficiente de bioacumulação, os resultados mostram que Cr e Ni se destacam por apresentarem valores muito superiores aos demais metais pesados analisados. De modo geral os valores de coeficiente de bioacumulação da *L. aequinoctialis*, estão abaixo daqueles encontrados para outros membros da família *Lemnaceae* (Mkandawire e Dudel 2007). De forma geral foi observada a seguinte seqüência em termos de média: Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn. Essa seqüência não pode ser considerada uma ordem específica para a *L. aequinoctialis*, pois a literatura mostra outras séries para macrófitas dessa família. Em princípio, a variação nas seqüências de absorção está relacionada aos efeitos sinérgicos e antagônicos,

condicionantes no processo de captura de um metal pesado específico (Hou *et al.* 2007; Horvat *et al.* 2007).

Tabela 2 - Concentração média de metais pesados na *L. aequinoctialis* e coeficiente de bioacumulação.

Metal	Coleta ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Coeficiente de bioacumulação
	Primeira	Segunda	
Cr	45,26±16,04	0,16±0,03	925,0
Cu	42,33±14,35	4,91±2,49	70,0
Fe	108,55±14,79	17,79±9,63	17,2
Mn	2,68±15,22	2,74±0,78	2,0
Ni	20,29±15,68	0,23±0,23	628,6
Zn	10,46±16,27	1,82±0,66	26,4

O Zn durante todas as coletas teve valores de concentração na água contaminada muito acima do Cu, superiores em média a 45 vezes; ou seja, uma parte de Cu para 45 de Zn (1:45). Essa razão influencia diretamente na absorção de Cr pela *L. aequinoctialis*, inclusive do estado de oxidação deste elemento. Segundo Dirilgen e Doğan (2002) quando essa razão é da ordem de 1:2 (Cu:Zn) a acumulação do Cr dependerá do seu estado de oxidação na água contaminada. Quando a razão de Cu:Zn na água é 1:10 os autores observaram maior acumulação dos íons Cr^{6+} pela *L. aequinoctialis* enquanto que, a maior acumulação de íon Cr^{3+} ocorre em razões de 1:2. Esses resultados sugerem que a *L. aequinoctialis* pode ter absorvido íons Cr^{6+} das águas contaminadas. Essa afirmação ganha reforço no fato de que na região do PIM existem diversas indústrias de galvanoplastias (Santana e Chaves 2009), o que e justificaria a presença desse metal em elevada quantidade na macrófita.

Apesar de serem elementos essenciais em baixas concentrações e tóxicos em alta, o Ni e Fe apresentaram altas concentrações tanto na água quanto na *L. aequinoctialis*, mostrando claramente que esta macrófita também é capaz de retirar estes metais pesados de ambientes aquáticos contaminados. Ao contrário de Cu, Zn e Cr, segundo Axtell *et al.* (2003) e Demirezen, Aksoy e Uruç (2007), não existe qualquer relação sinérgica ou antagônica durante a absorção de Ni e Fe pela *L. aequinoctialis*. No caso específico do Fe, a presença de matéria orgânica potencializa sua absorção pela *L. aequinoctialis*, entretanto o fator preponderante é a disponibilidade deste metal na água contaminada (Boniardi *et al.* 1999; Misha e Tripharti 2008).

A quantidade encontrada de Mn na *L. aequinoctialis* não é suficiente nem para produzir efeitos tóxicos para a macrófita e nem para comprometer o processo de absorção dos outros

metais pesados (Marble *et al.* 1999). A baixa concentração de Mn na *L. aequinoctialis* e as altas concentrações encontradas na água contaminada sugerem que a *L. aequinoctialis* ainda suporta níveis considerados perigosos ao ambiente.

Os resultados permitem afirmar também que a *L. aequinoctialis* é uma espécie que possui alto poder para fitorremediar metais pesados, da mesma forma que outros membros da família *Lemnaceae* (Axtell *et al.* 2003; Miretzky *et al.* 2004; Megateli *et al.* 2009).

As altas quantidades de metais acumulados pela *L. aequinoctialis* demonstram que seu processo de rizofiltração é bastante eficiente. Entretanto, sua eficiência está diretamente relacionada ao valor de pH que aumenta ou reduz a disponibilidade de metais para o ecossistema aquático (Rai 2009).

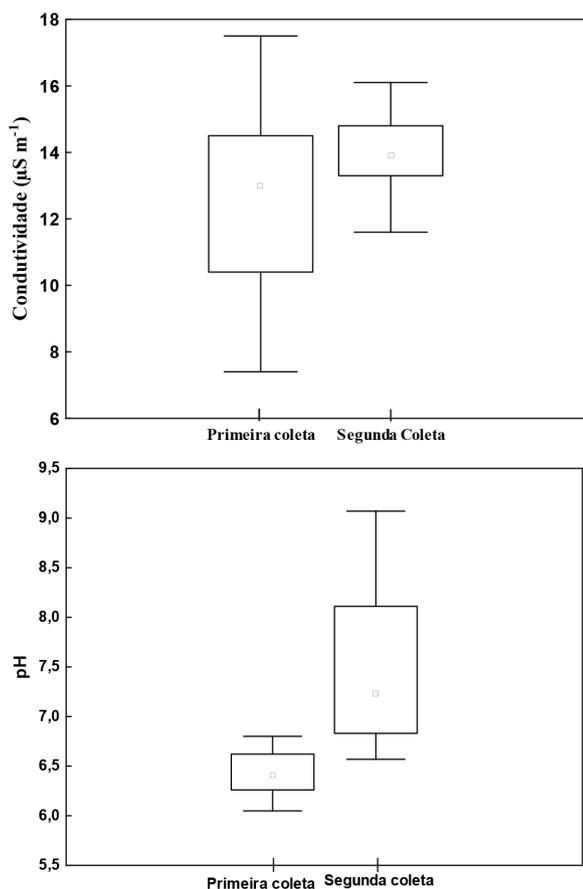


Figura 2 - Boxplot da condutividade elétrica e valores de pH nos dois períodos de amostragem.

Conductividade - Primeira coleta (mediana= 13,2; média=12,7); Segunda coleta (mediana=13,8; média=13,9).

pH - Primeira coleta (mediana = 6,4; média = 6,4); Segunda coleta (mediana = 7,2; média = 7,5)

A Figura 2 mostra que tanto a carga iônica e o valor de pH variaram muitos nos períodos em que as amostra de água foram coletadas, fazendo com que *L. aequinoctialis* fosse submetida há dois momentos de exposição aos metais pesados. O primeiro, tem valores de pH entorno de 6,5 o que ocasionou maior disponibilidade de metais pesados. O segundo prevaleceu a precipitação desses metais pesados devido à elevação em cerca de uma unidade do valor de pH, conseqüentemente uma baixa quantidade foi rizofiltraada.

O mecanismo de rizofiltração da macrófita para serem mais eficientes envolve o sistema radicular da planta e da relação pH/precipitação dos metais pesados (Rai *et al.* 2009). Dushenkov e Kapulnik (2000) sustentam que a eficiência da translocação de metais pesados das raízes até as folhas está intimamente ligada à quantidade destes contaminantes que a macrófita está exposta. Zhu *et al.* (1999), por sua vez, sugerem que a eficiência da rizofiltração depende da habilidade da macrófita em acumular e translocar os metais pesados.

Estudo exploratório das horas amostradas

O dendograma mostra que as horas de coleta podem ser divididas em três grupos, denominados A (48, 96, 144, 192 e 480 horas), B (240, 288, 336, 432 e 384 horas) e C (528, 576, 624, 672, 720, 768 e 816 horas) (Figura 3). A existência dos

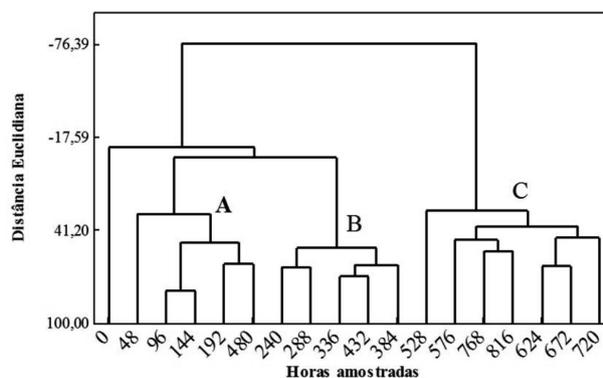


Figura 3- Dendograma para os grupos formados para as horas de amostragem.

três grupos sugere que a *L. aequinoctialis* apresenta momentos distintos de absorção de metais pesados de acordo com as condições em que é submetida.

No caso deste estudo, a análise de PCA de cada grupo revelou que: *grupo A* formado por PC1(42,4%)e PC2(31,6%) cujos metais foram Zn, Ni, Mn, Fe e Cr; *grupo B* formado PC1 (44,5%) e PC2(33,3%) cujos metais foram Zn, Cu, Mn, Cr e Ni e *grupo C* formado PC1 (34,1%) e PC2 (31,5 %)cujos metais forma Zn, Ni, Cr e Cu. A PCA mostra a participação de Zn, Cu, Ni e Cr nos três grupos, entretanto Fe, Mn estão presentes nos dois primeiros. Esse resultado comprova que no

processo de absorção observado para a *L. aquinoctialis* Fe e Mn participam na remoção de Zn, Ni, Cr e Cu.

CONCLUSÃO

O processo de rizofiltração da *L. aquinoctialis* mostrou que esta macrófita tem habilidade de absorver todos os metais pesados estudados na seguinte ordem de preferência: Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn. Os dados obtidos permitem afirmar que mudanças acentuadas na composição química da água, de pH e condutividade elétrica são capazes de alterar a absorção de metais pesados pela *L. aquinoctialis*. Apesar das mudanças das condições físicas e químicas, a análise exploratória classificou três grupos distintos de absorção de metais pesados de acordo com as horas de amostragem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos seguintes órgãos financiadores: CNPq, CAPES e FAPEAM pela concessão da bolsa de mestrado e doutorado bem como suporte financeiro para a realização das medidas de absorção atômica.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Alvarez, E.A.; Móchon, M.C.; Sánchez, J.C.J.; Rodríguez, M.T. 2002. Heavy metals extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 47: 765-775.
- Axtell, N. R.; Sternberg, S.P.; Claussen, K. 2003. Lead and nickel removal using microspora and *Lemna minor*. *Bioresource Technology*, 89: 41-48.
- Boniardi, N.; Rota, R.; Nano, G. 1999. Effect of dissolved metals on the organic load removal efficiency of *Lemna gibba*. *Water Research*, 33: 530-538.
- Csuros, M.; Csuros, C. 2002. *Environmental sampling and analysis for metals*. Lewis Publishers, Boca Raton, CRC, USA. 372pp.
- Chandra, P.; Kulshreshtha, K. 2004. Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. *The Botanical Review*, 70(3): 313-327
- Cheng, S.; Grosse, W.; Karrenbrock, F.; Thoennessen, M. 2002. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering*, 18: 317-325.
- Demirezen, D.; Aksoy, A.; Uruç, K. 2007. Effect of population density on growth, biomass and nickel accumulation capacity of *Lemna gibba* (Lemnaceae). *Chemosphere*, 66: 553-557.
- Dirilgen, N. 2011. Mercury and lead: Assessing the toxic effects on growth and metal accumulation by *Lemna minor*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74: 48-54.
- Dirilgen, N.; Doğan, F. 2002. Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53: 397-403.
- Dushenkov, V.; Kapulnik, Y. 2000. Phytofiltration of metals, p. 89-106. In: Raskin, I., Ensley B.D. (Eds.). *Phytoremediation of toxic metals—using plants to clean-up the environment*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Dushenkov, V.; Kumar, P.B.A.N.; Motto, H.; Raskin, I. 1995. Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environmental Science Technological*, 29: 1239-1245.
- Franzinelli, E.; Igreja, H. 2002. Modern sedimentation in the lower negro river, amazonas state, Brazil. *Geomorphology*, 44: 259-271.
- Guangyu, Y.; Viraraghavan, T. 2002. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, 78: 243-249.
- Hadad, H.R.; Maine, M.; Bonetto, C.A. 2006. Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Chemosphere*, 63: 1744-1753.
- Horvat, T.; Vidaković-Cifrek, Ž.; Oreščin, V.; Tkalec, M.; Pevalek-Kozlina, B. 2007. Toxicity assessment of heavy metal mixtures by *Lemna minor* L. *Science of the Total Environment*, 384: 229-238.
- Hou, W.; Chen, X.; Song, G.; Wang, Q.; Chang, C. C. 2007. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted water body restoration by duckweed (*Lemna minor*). *Plant Physiology and Biochemistry*, 45: 62-69.
- Kara, Y.; Basaran, D.; Kara, I.; Zeytunluoğlu, A.; Genç, H. 2003. Bioaccumulation of nickel by aquatic macrophyte *Lemna minor* (Duckweed). *International Journal of Agriculture and Biology*, 5(3): 281-283.
- Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of Toxic Metals: A review of biological mechanisms. *Journal Environmental Quality*, 31:109-120.
- Lewis, M.A. 1995. Use of freshwater plants for phytotoxicity testing: A review. *Environmental Pollution*, 87: 319-336.
- Manahan, S. E. 1999. *Environmental Chemistry*. 7 ed. Lewis Publishers, Boca Raton, USA. 898pp.
- Malavolta, E. 1994. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos*. Produquímica, São Paulo. 153pp.
- Marble, J.C.; Corley, T.L.; Conklin, M.H. 1999. Representative Plant and Algal Uptake of Metals near Globe, Arizona, Morganwalp. In: *Proceedings of the Technical Meeting*, Charleston, USA. p. 99-4018.
- Megateli, S.; Semsari, S.; Couderchet, M. 2009. Toxicity and removal of heavy metals (cadmium, copper, and zinc) by *Lemna gibba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72: 1774-1780.
- Miretzky, P.; Saralegui, A.; Cirelli, A.F. 2004. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere*, 57: 997-1005.
- Mishra, V. K.; Upadhyay, A.R.; Pandey, S.K.; Tripathi, B.D. 2008. Concentrations of heavy metals and aquatic macrophytes of Govind Ballabd Pant Saga an anthropogenic lake affected by coal mining effluent. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141: 49-58.
- Mishra V.K.; Tripathi, B.D. 2008. Concurrent removal and accumulation for heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*, 99: 7091-7097.
- Mkandawire, M.; Dudel, E.G. 2007. Are *Lemna* spp. Effective phytoremediation agents? *Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability*, 1(1): 56-71.

- Otto, M. 1999. *Chemometrics and computer application in analytical chemistry*. Weinheim, New York, USA. 314pp.
- Prasad, M.N.V.; Malec, P.; Waloszek, A.; Bojko, M.; Strzałka, K. 2001. Physiological responses of *Lemna trisulca* L. (duckweed) to cadmium and copper bioaccumulation. *Plant Science*, 161: 881-889.
- Rai, P. K. 2009. Heavy metal phytoremediation from aquatic ecosystems with special reference to macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39: 697-753.
- Rangsayatorn, N.; Upatham, E.S.; Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P.; Lanza, G.R. 2002. Phytoremediation potential of *Spirulina (Arthrospira) platensis*: biosorption and toxicity studies of cadmium. *Environmental Pollution*, 119: 45-53.
- Robach, F.G.; Thiebaut, G.; Tremolieres, M.; Muller, S. 1996. A reference system for continental running waters: plant communities as bioindicators of increasing eutrophication in alkaline and acidic waters in north-east France. *Hydrobiologia*, 340: 67-76.
- Santana, G.P.; Chaves, E.V. 2009. Fitorremediação. In: de Oliveira, C.A.; Pinto, J.G. (Eds). *Amazônia: responsabilidade de todos!* Edua, Manaus. p. 114-132.
- Silva, M.S.R.; Ramos, J.F.; Pinto, A.G.N. 1999. Metais de transição nos sedimentos de igarapés de Manaus-AM. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 11: 89-100.
- Welz, B. 1985. *Atomic Absorption Spectrometry*. Verlagsgesellschaft mbH, VCH, Germany. 506 pp.
- Yin, L.; Zhou, Y.; Fan, X.; Lu, R. 2002. Induction of phytochelatin in *Lemna aequinoctialis* in response to cadmium exposure. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 68: 561-568.
- Zhu, Y.L.; Zayed, A.M.; Quian, J.H.; Desouza, M.; Terry, N. 1999. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants, II: Water hyacinth. *Journal of the Environmental Quality*, 28: 339-444.

Recebido em:06/02/2012

Aceito em:31/05/2012