



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOQUÍMICOS**



CAMILA MORESCO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA MACRÓFITA *Pistia stratiotes* NA
EXPOSIÇÃO DE ÍON CROMO (VI): BIODISSORÇÃO E TOLERÂNCIA**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2016

CAMILA MORESCO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA MACRÓFITA *Pistia stratiotes* NA EXPOSIÇÃO DE ÍON CROMO (VI): BIOSSORÇÃO E TOLERÂNCIA

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Biotecnologia.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha.

Co-orientador: Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

PATO BRANCO

2016.

M816a Moresco, Camila.

Avaliação do potencial da macrófita *Pistia stratiotes* na exposição de íon cromo (VI): biossorção e tolerância / Camila Moresco. -- 2016.

102 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Coorientador: Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2016.

Bibliografia: f. 85 – 94.

1. Fitorremediação. 2. Clorofila - Análise. 3. Metais pesados. 4. Plantas aquáticas. 5. Poluentes. I. Rocha, Raquel Dalla Costa da, orient. II. Lima, Vanderlei Aparecido de, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 43

Título da Dissertação

“AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA MACRÓFICA *Pistia stratiotes* NA EXPOSIÇÃO DE ÍON CROMO (VI): BIOSSORÇÃO E TOLERÂNCIA”

Autora

CAMILA MORESCO

Esta dissertação foi apresentada às 09 horas do dia 07 de abril de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química Biotecnológica – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra Raquel Dalla Costa da Rocha
UTFPR/PB
Presidente

Profa. Dra. Sirlei Dias Teixeira
UTFPR/PB
Examinadora

Profa. Dra. Patrícia Carla Giloni de Lima
UNICENTRO/GPVA
Examinadora

Visto da Coordenação

**Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak
Parabocz**

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

*Dedico este trabalho
em especial, aos meus pais e irmãos por sempre estarem ao meu lado dando apoio,
incentivando e sendo meu ponto de referência.
Ao meu amor, João Ricardo, por toda paciência, companheirismo e motivação.
E aos meus amigos, que sempre acreditaram em mim, pelas conversas,
descontração, por estarem ao meu lado em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A UTFPR Campus Pato Branco.

A minha orientadora Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha pela oportunidade concedida e toda a ajuda e paciência nesse período, no qual foi de grande aprendizagem e crescimento.

Ao co-orientador Dr. Vanderlei Aparecido de Lima.

A professora: Dr^a. Patrícia C. Giloni de Lima da Universidade Estadual do Centro-Oeste; as professoras do departamento de Química: Dr^a. Rubiane Ganascim Marques e Dr^a. Sirlei Dias Teixeira, pelo auxílio em determinadas etapas da pesquisa.

A minha família e aos meus amigos pelo apoio durante o período.

Aos meus colegas de mestrado, pelo companheirismo e ajuda de campo e laboratório.

RESUMO

MORESCO, Camila. **Avaliação do potencial da macrófita *Pistia stratiotes* na exposição de íon cromo (VI): Biossorção e tolerância.** 2016. 102 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

A poluição ambiental causada pelas indústrias tem elevado a concentração de poluentes no ambiente, principalmente nas águas. Entre os mais diversos contaminantes, temos os metais, podendo ou não ser pesados/tóxicos, gerando efluente de difícil tratamento quando em baixas concentrações. A busca por medidas alternativas de tratamentos de efluentes de águas residuais, tem levado a estudos utilizando de técnica de fitorremediação através das mais diversas matrizes (plantas, fungos, bactérias) como formas de tratamento de polimento para remover contaminantes por meio de biossorção/bioacumulação. No intuito de se utilizar a técnica de fitorremediação para remoção de metais do ambiente, realizou-se o bioensaio com a macrófita *Pistia stratiotes*. Realizaram-se os bioensaios com indivíduos saudáveis de *P. stratiotes* aclimatadas em casa de vegetação, em condições de temperatura e luminosidade ambiente, durante 28 dias de cultivo. Os cultivos foram realizados em recipientes de vidro contendo 1 L da solução hidropônica com cromo (VI) na forma de dicromato de potássio, com concentração na faixa de 0,10 a 4,90 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados por Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR), onde a cinética da bioacumulação e a fluorescência da clorofila *a* foram monitoradas em indivíduos de *P. stratiotes* durante o cultivo. As coletas das amostras e da solução de cultivo foram realizadas conforme o DCCR. Os teores de cromo foram dosados em amostras de *P. stratiotes* e nas soluções remanescentes pela metodologia de espectrometria de absorção atômica por chama. A tolerância de *P. stratiotes* em relação à exposição ao cromo (VI) foi analisada por parâmetros da atividade fisiológica, por meio da fluorescência da clorofila *a*, utilizando-se o fluorômetro portátil PAM (*Pulse Amplitude Modulation*). O desenvolvimento de *P. stratiotes* e sua biomassa foram relacionados ao fator tempo, enquanto que as capacidades de bioacumulação foram fortemente influenciadas pelos fatores tempo e concentração de cromo (VI). Os parâmetros da fluorescência da clorofila *a* foram afetados pelo tempo de exposição nos bioensaios. Obteve-se maior remoção do metal pela raiz em relação a folha, alcançando alta taxa de remoção do metal em solução. Os dados experimentais da cinética de remoção foram representados pelos modelos cinéticos de Langmuir Irreversível, Langmuir Reversível, Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem, sendo que o melhor ajuste para a solução de cultivo foi o modelo de Langmuir Reversível com R² 0,993 e para a planta o melhor modelo sendo o Pseudo-segunda Ordem com R² 0,760.

Palavras-chave: Fitorremediação. Fluorescência da clorofila. Metal pesado. Modelagem cinética. *Pistia stratiotes*

ABSTRACT

MORESCO, Camila. **Potential evaluation of macrophyte *Pistia stratiotes* in chromium exposure (VI): Biosorption and tolerance.** 2016. 102 p. Dissertation (Master's degree in Technology Chemical and Biochemical Process) - The Federal University of Technology - Pato Branco, 2016.

The environmental pollution caused by industries has increased the concentration of pollutants in the environment, especially in water. Among the most diverse contaminants, there is the metals, who may or may not to be heavy/toxic, causing effluent of difficult treatment when in low concentrations. The search for alternative measures of wastewater effluent treatment has led to studies using phytoremediation technique through the various matrices (plant, fungi, bacteria) as means of polishing treatment to remove contaminants by means of biosorption/bioaccumulation. In order to use the phytoremediation technique for removing metals of the environmental, it have been performed bioassay with the macrophyte *Pistia stratiotes*. The bioassays were realized with healthy plants of *P. stratiotes* acclimatized in a greenhouse, at room temperature and lighting conditions during 28 days of cultivate. The cultivations were performed in glass vessels containing 1 L of the hydroponic solution with chromium (VI) in the potassium dichromate form with concentration range 0.10 to 4.90 mg L⁻¹. The experiments were performed by Outlining Central Composite Rotational (OCCR), where the kinetics of bioaccumulation and chlorophyll a fluorescence were monitored in plants of *P. stratiotes* during cultivation. The collections of the samples and cultivate solution were performed according to the OCCR. The chromium levels were measured in samples of *P. stratiotes* and the remaining solutions by the methodology of atomic absorption spectrometry by flame. The tolerance of *P. stratiotes* in relation to exposure to chromium (VI) was analyzed by parameters of physiological activity by means of chlorophyll a fluorescence, using the portable fluorometer PAM (Pulse Amplitude Modulation). The development of *P. stratiotes* and their biomass were related to the time factor, while bioaccumulation capacities were strongly influenced by factors of time and chromium concentration (VI). The chlorophyll fluorescence parameters were affected by chromium and the exposure time at the bioassays. It was obtained an higher metal removal from the root in relation to the sheet, reaching a high rate of metal removal in solution. The experimental data removal kinetics were represented by kinetic models Irreversibly Langmuir, Reversible Langmuir, Pseudo-first Order and Pseudo-second Order, and the best fit for the culture solution was the Reversible Langmuir model with R² 0.993 and for the plant the best model was Pseudo-second order with R² 0.760.

Key words: Phytoremediation. Chlorophyll fluorescence. Heavy metal. Modeling kinetic. *Pistia stratiotes*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de Fitorremediação de solos contaminados por metais pesados.....	23
Figura 2 – Esquema representativo dos principais grupos de macrófitas.	28
Figura 3 - <i>Pistia stratiotes</i>	30
Figura 4 - Fluxograma das etapas de execução do experimento.....	38
Figura 5 - Montagem do experimento de bioacumulação de cromo pela <i>Pistia stratiotes</i> em estufa: a) Início do experimento; b) Surgimento de algas; c) Desenvolvimento de microalgas; d) Algas aderidas no frasco de cultivo.	41
Figura 6 - Experimento com desinfecção da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> : a) Desidratação (queima) das folhas; b) Surgimento de microalgas.	42
Figura 7 - Digestão das amostras de biomassa seca em chapa aquecedora.	44
Figura 8 - Equipamento portátil PAM-2500 e detalhe do clipe foliar utilizado para adaptação no escuro.....	46
Figura 9 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para o teor umidade das amostras da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> nos experimentos Exp.1 e Exp.2, como respectivamente.	53
Figura 10 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para o número de clones da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> para Exp.1.....	55
Figura 11 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para a taxa de crescimento da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1 e Exp.2, como respectivamente....	56
Figura 12 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para a concentração de cromo remanescente em solução de cultivo da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1 e Exp.2, respectivamente.	61
Figura 13 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para o acúmulo de cromo na raiz da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1 e Exp.2, respectivamente.	63
Figura 14 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) o acúmulo de cromo na folha da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1 e Exp.2, respectivamente.	64
Figura 15 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para F_0 da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	68

Figura 16 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para Fm da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	69
Figura 17 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para variável resposta Fv da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	70
Figura 18 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para Fv/Fm da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	71
Figura 19 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para Y(II) da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	72
Figura 20 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para variável resposta ETR da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	73
Figura 21 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para variável resposta qP da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	74
Figura 22 - Biomassa experimental ajustada ao polinômio de ordem 4	76
Figura 23 - Avaliação da concentração de cromo (VI) na raiz e folhas da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> em função do tempo de cultivo	77
Figura 24 - Acúmulo de íons cromo (VI) na macrófita ao longo do tempo pelo modelo de Langmuir Reversível, Irreversível e os dados experimentais	78
Figura 25 - Acúmulo de íons cromo (VI) na macrófita <i>Pistia stratiotes</i> ao longo do tempo pelo modelo de Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem e os dados experimentais.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pré-requisitos para aplicação de fitorremediação	24
Tabela 2 - Comparativo entre processos de biossorção e bioacumulação	26
Tabela 3 - Exemplos de diferentes estudos cinéticos realizados em processos de bioacumulação.	31
Tabela 4 - Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de bioacumulação de cromo (VI) pela macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	40
Tabela 5 - Composição de solução para meio de cultivo	41
Tabela 6 - Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de bioacumulação de cromo (VI) pela macrófita <i>Pistia stratiotes</i> e estudo de atividade fisiológica através de método fluorométrico	45
Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental para o estudo do comportamento de biomassa da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> , mostrando as variáveis codificadas e reais e variáveis dependentes	49
Tabela 8 – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o teor umidade da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1.....	51
Tabela 9 - Análise de variância para o teor umidade da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1	51
Tabela 10 - Matriz do delineamento experimental para o estudo de concentração de solução de cultivo, raiz e folha da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> , mostrando as variáveis codificadas e reais e respostas	58
Tabela 11 – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para a concentração de cromo remanescente na solução de cultivo da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1.....	59
Tabela 12 - Análise de variância para a concentração de cromo remanescente na solução de cultivo da macrófita <i>Pistia stratiotes</i> Exp.1.....	60
Tabela 13 - Matriz do delineamento experimental para o estudo de parâmetros de atividade fisiológica da <i>Pistia stratiotes</i> , mostrando as variáveis codificadas e reais e respostas.....	65
Tabela 14 – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para F_0 da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	67
Tabela 15 - Análise de variância para F_0 da macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	68

Tabela 16 - Concentrações de cromo (VI) ao longo do experimento	75
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos de remoção do ao longo do tempo pelo modelo de Langmuir Reversível e Irreversível.....	78
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos de remoção do íon cromo (VI) ao longo do tempo pelo modelo de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
ATP	Trifosfato de adenosina
CEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR	Delineamento Central Composto Rotacional
Exp.1	Experimento com início em novembro de 2014.
Exp.2	Experimento com início em maio de 2015
FAAS	Espectrometria de absorção atômica de chama
GL	Graus de liberdade
IAPAR	Instituto Agronômico do Paraná
IBP	International Biological Programme
NADP	Nicotinamida adeninina dinucleotídeo fosfato
PAM	Pulso de Amplitude Modulada
QM	Quadrado médio
SQ	Soma dos quadrados

LISTA DE SÍMBOLOS

Cr F	Quantificação de cromo na folha (mg Cr g ⁻¹ massa seca)
Cr R	Quantificação de cromo na raiz (mg Cr g ⁻¹ massa seca)
Cr S	Concentração de cromo em solução remanescente (mg L ⁻¹)
C(t)	Concentração média na água no tempo t
ETR	Taxa de transporte de elétrons
F ₀	Fluorescência inicial
F _m	Fluorescência máxima
F _v	Fluorescência variável
k _a	Taxa constante de bioacumulação
k _b	Taxa de devolução do metal ao meio de cultivo
m(t)	Massa de biomassa (g)
M _f	Massa final de amostra de macrófita (g)
M _i	Massa inicial de amostra de macrófita (g)
M _s	Massa seca de amostra de macrófita (g)
PSII	Fotossistema II
q(t)	Quantidade de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita
Q _a	Quinona a
q _{max}	Quantidade máxima de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita
q _N	Dissipação não-fotoquímica (<i>quenching</i> não-fotoquímico)
q _P	Dissipação fotoquímica (<i>quenching</i> fotoquímico)
r(t)	Taxa de bioacumulação de cromo (VI) pela macrófita no tempo t
T _c	Taxa de crescimento (g d ⁻¹)
t	Tempo (dia)
U	Umidade
Y(II)	Rendimento quântico fotoquímico efetivo do PSII (conversão fotoquímica)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
3.1 POLUENTES AMBIENTAIS	19
3.2 CROMO.....	20
3.3 FITORREMEDIAÇÃO.....	22
3.4 BIODISSORÇÃO E BIODACUMULAÇÃO	25
3.5 MACRÓFITAS AQUÁTICAS	26
3.5.1 <i>Pistia stratiotes</i>	29
3.6 MODELAGEM CINÉTICA DE BIODACUMULAÇÃO	31
3.6.1 Modelo de Langmuir.....	32
3.6.2 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	33
3.6.3 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	34
3.7 ANÁLISES INSTRUMENTAIS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DA BIODISSORÇÃO/BIODACUMULAÇÃO	35
3.7.1 Espectrometria de Absorção Atômica	35
3.7.2 Fluorescência da clorofila <i>a</i>	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 AMOSTRAS DAS MACRÓFITAS AQUÁTICAS <i>Pistia stratiotes</i>	38
4.2 EFLUENTE SINTÉTICO.....	39
4.3 ENSAIOS DE BIODACUMULAÇÃO DO CROMO (VI)	39
4.4 ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO DE CROMO (vi)	44
4.5 fLuorometria	45
4.6 ESTUDO CINÉTICO DE BIODACUMULAÇÃO	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE BIOMASSa	48
5.2 CONCENTRAÇÕES DE CROMO (VI) NAS AMOSTRAS.....	57
5.3 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA.....	65
5.4 CINÉTICA.....	75

6 CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS.....	85
APÊNDICES	95

1 INTRODUÇÃO

O crescimento desordenado de grandes centros urbanos está diretamente ligado ao crescimento industrial e ao desenvolvimento econômico. Este crescimento industrial ocorre geralmente em margens de rios, sendo esse fator crucial para grandes indústrias que estarão utilizando os corpos d'água para lançamentos de seus efluentes. A poluição aquática causada por efluentes industriais, efluentes de esgotos domésticos, atividades agrícolas, dentre outros, têm elevado consideravelmente a concentração de poluentes no ambiente, afetando de forma diferenciada os diversos ecossistemas.

Outro tipo de poluição também causada pela ação antropogênica é a de metais pesados, que preocupa, cada vez mais, pesquisadores, órgãos ambientais e de saúde pública. Os metais pesados afetam diretamente organismos vivos que se desenvolvem na água, bem como indiretamente, a população que se utiliza da mesma como fonte de abastecimento. Os metais pesados, como o cromo (VI), por exemplo, são poluentes não biodegradáveis, permanecendo de forma acumulativa nas cadeias tróficas no ambiente.

O uso da biotecnologia está vinculado a inúmeros processos industriais, desde a geração de produtos até o tratamento de efluentes. Neste caso, por exemplo, a técnica de fitorremediação, que visa atenuar concentrações de poluentes no ambiente, vem sendo muito estudada e novos processos estão sendo desenvolvidos para os diferentes tipos de poluentes e utilizando-se de diferentes organismos vivos, portadores de alta capacidade de biossorção e bioacumulação.

Bactérias e plantas podem ser utilizadas para os processos de remediação e fitorremediação, visando a bioacumulação de diferentes metais. Plantas aquáticas como as macrófitas têm sido utilizadas para esta finalidade (MAINE; SUÑÉ; LAGGER, 2004; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009; KHAN et al., 2009; RAHMAN; HASEGAWA, 2011). Em paralelo as pesquisas de bioacumulação, avaliadas para remediação de solos e água, são também estudadas as diferentes formas de tolerância das plantas em relação ao acúmulo de poluentes. Nestes tipos de experimentos, parâmetros fisiológicos e

fotossintéticos são analisados em plantas, nas mais variadas matrizes utilizadas na remoção de poluentes (WOLFF et al., 2009; SUNDARAMOORTHY et al., 2010; MARQUES; DO NASCIMENTO, 2013; GONZÁLEZ et al., 2015).

Diante do exposto, este projeto visa o estudo da tolerância e capacidade de biossorção de metal cromo (VI) pela macrófita aquática *Pistia stratiotes*.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial da macrófita aquática *Pistia stratiotes* no processo de bioabsorção do íon cromo (VI).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a capacidade de bioabsorção do íon cromo (VI) pela macrófita aquática *Pistia stratiotes*, por meio de um delineamento central composto rotacional (DCCR), composto por duas variáveis independentes (concentração de íon cromo (VI) e tempo de cultivo);
- Avaliar a toxicidade do íon cromo (VI) no desenvolvimento de *P. stratiotes*;
- Analisar os parâmetros de atividade fisiológica e fotossintética de *P. stratiotes* em exposição ao cromo (VI);
- Ajustar os dados experimentais de bioabsorção do íon cromo (VI) em modelos cinéticos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUENTES AMBIENTAIS

Um dos principais problemas da sociedade no século XXI é a poluição ambiental. Os principais poluentes incluem os metais tóxicos, os quais aumentam permanentemente no ambiente como resultado da ampliação das atividades industriais. Uma vez que é impossível degradar esses poluentes, a única maneira de removê-los do meio ambiente é excluí-los do ciclo por meio da diminuição de sua concentração, com uma possível recuperação e reutilização (CHOJNACKA, 2010).

Os metais são liberados no meio ambiente principalmente por atividades como a mineração, galvanoplastia, tratamento de metais, têxteis, fabricação de baterias, curtumes, refino de petróleo, fabricação de tinta, pesticidas, papel, fabricação de pigmentos, impressão e indústrias fotográficas, entre outros (OLGUÍN; SÁNCHEZ-GALVÁN, 2012). Metais tóxicos de preocupação particular em tratamento de efluentes industriais incluem zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e cromo. Por conseguinte, as tecnologias físico-químicas para a remoção de metais de águas residuais têm sido extensivamente estudadas e incluem precipitação química, de permuta iônica, de adsorção, filtração por membrana, de coagulação-floculação, oxidação com peróxido de ozônio/hidrogênio, degradação fotocatalítica, flotação e métodos eletroquímicos (FU; WANG, 2011). Muitos desses métodos têm problemas de eliminação total do metal, alto custo, dificultando a sua aplicação em larga escala. Além disso, não há um único processo, com a capacidade para obter a qualidade desejada da água, devido à natureza complexa das águas residuais e, em seguida, uma combinação de diferentes processos é muitas vezes utilizado (AHMARUZZAMAN, 2011).

Compostos de cromo são utilizados nas indústrias de chapeamento, preservação da madeira, tingimento têxtil e pigmentação, papel, e bronzeamento. As águas residuais resultantes desses processos industriais

contêm alta concentração de cromo, que contamina o meio ambiente natural, afetando a saúde humana. A indústria de curtume, que comumente utiliza sulfato de cromo (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})\text{SO}_4]$ para o processo de bronzeamento é uma das principais causas para o elevado fluxo de cromo para a biosfera, respondendo por 40% do uso industrial total (SHARMA; ADHOLEYA, 2011).

Outra atividade industrial que contribui com o descarte do cromo (VI) é a galvanoplastia (JABASINGH; LALITH; GARRE, 2014; DAI et al., 2015). Contaminação por cromo (VI) tornou-se uma preocupação importante a nível mundial devido aos seus efeitos nocivos nos seres humanos, plantas, animais e ecossistemas, mesmo em baixas concentrações. Devido aos seus efeitos tóxicos, a remoção do cromo (VI) de águas residuais é vital para a proteção da saúde pública e para o ambiente (ABIGAIL; SAMUEL; CHIDAMBARAM, 2014).

3.2 CROMO

O Cromo foi descoberto pela primeira vez na Sibéria no minério vermelho de chumbo (crocoíta) em 1798 pelo químico francês Vauquelin. É um elemento de transição localizado no grupo VI-B da tabela periódica com configuração eletrônica $3d^54s^1$ no estado fundamental. Sendo encontrado, preferencialmente, nas formas estáveis de cromo trivalente Cr (III) e hexavalente Cr (VI), embora existam vários outros estados de valência, que são instáveis e de curta duração em sistemas biológicos. Cromo (VI) é considerado a forma mais tóxica, enquanto cromo (III) é menos móvel, menos tóxico e é encontrado principalmente ligado à matéria orgânica no solo e ambientes aquáticos (BECQUER et al., 2003; SHANKER et al., 2005). Geralmente, a redução de Cr (VI) a Cr (III) na natureza pode ocorrer em plantas por estas apresentarem antioxidantes, mas a sua re-oxidação pode ser efetuada pela ação de microrganismos (KOVACIK et al., 2015).

Entre os diferentes metais pesados, o cromo é um dos poluentes mais comuns e altamente tóxicos liberados em todo o mundo em águas naturais em concentrações elevadas de efluentes industriais. A exposição em longo prazo

ao cromo trivalente é conhecida por causar reações alérgicas na pele e câncer (ABIGAIL; SAMUEL; CHIDAMBARAM, 2014). O cromo hexavalente é tóxico para todas as formas de vida, incluindo os seres humanos e exibe efeitos mutagênicos, teratogênicos e cancerígenos em sistemas biológicos, devido à sua natureza oxidante forte (MISHRA et al., 2012).

O cromo é o sétimo elemento mais abundante disponível na terra e 21º na crosta terrestre. A sua utilização generalizada em curtimento de couro, pigmentos, galvanoplastia e ligas converteu-o em um poluente grave do ar, solo e água. Toxicidade de cromo em plantas é observada em vários níveis, a partir de rendimento reduzido, através dos efeitos de crescimento sobre folhas e raízes, a inibição da atividade enzimática e mutagênese (SINHA; SAXENA; SINGH, 2005; SUNDARAMOORTHY et al., 2010).

Cromo não é um elemento essencial para a nutrição das plantas, mas pode ser absorvido pelas mesmas. Devido a sua semelhança estrutural com alguns elementos essenciais, pode afetar a nutrição mineral de plantas de uma forma complexa. Interações de cromo com absorção e acumulação de outros nutrientes inorgânicos têm recebido a máxima atenção pelos pesquisadores. Cromo (III) e cromo (VI) são absorvidos pelas plantas por diferentes mecanismos. Tem sido sugerido que ambas as espécies podem interferir na absorção de vários outros elementos semelhantes, como íons de ferro e enxofre (PEREIRA; BARTOLOMÉ; SÁNCHEZ-FORTÚN, 2013).

Apesar de ser um metal pesado e causador de problemas aos organismos quando em excesso, o cromo é um elemento essencial à nutrição humana, sendo que sua deficiência de ingestão provoca distúrbios relacionados ao metabolismo da glicose, já que este age como potencializador da insulina. Já foram identificados casos de arteriosclerose e lesões na aorta, relacionadas à deficiência de cromo em ratos e coelhos (BARROS; SOUSA-AGUIAR, 1991).

Segundo Brasil (2011), os padrões de lançamento de efluente contendo íon de cromo, pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA, ficam estabelecidos em 0,1 mg L⁻¹ para cromo hexavalente e 1,0 mg L⁻¹ para cromo trivalente. Considerando o Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEMA) e a Resolução nº 0070/2009 os limites para lançamentos de efluentes industriais tanto de

curtumes; tintura, têxteis e lavanderia industrial; tratamento de superfície (galvanotécnica) ficam estipulados em $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo total (PARANÁ, 2009).

Águas residuárias contendo cromo devem ser tratadas antes de serem descarregadas para o ambiente. O método mais comumente utilizado para remover este metal pesado de efluentes líquidos é a precipitação alcalina. Técnicas alternativas de biorremediação utilizando fungos (SHARMA; ADHOLEYA, 2011), algas (FLOUTY; ESTEPHANE, 2012) e plantas (MARQUES; DO NASCIMENTO, 2013) vêm sendo ultimamente estudadas (MAINE; SUÑÉ; LAGGER, 2004).

3.3 FITORREMEDIAÇÃO

Ambientes contaminados por metais pesados podem ser recuperados por meio de técnicas físicas, químicas ou biológicas. As muitas tecnologias convencionais, como precipitação química, ultrafiltração, oxidação e redução química, tratamento eletroquímico, osmose reversa, coagulação e mudanças iônicas, entre outras, usadas para remover os metais pesados poluentes têm benefícios e limitações (VOLESKY, 2001).

O termo “fitorremediação” de origem grega *phyto* (planta) e do latim *remedium* (limpar ou restaurar), baseia-se em atenuar a concentração de poluentes no solo, água ou ar com plantas de ocorrência natural, introduzidas e/ou geneticamente modificadas, que tem a capacidade de acumular poluentes como metais, pesticidas, solventes, petróleo e seus derivados promovendo a limpeza desses ambientes contaminados (PRASAD; DE OLIVEIRA FREITAS, 2003).

O princípio da fitorremediação consiste nos mecanismos de tolerância (Figura 1) ao acúmulo de metais pelas plantas, de forma a manter as funções celulares mesmo na presença de grandes quantidades de metais. Estes mecanismos incluem a compartimentalização dos metais em estruturas sub-celulares; exclusão ou diminuição do transporte através da membrana; e a

formação de peptídeos quelantes (biomoléculas ligadas ao íon metálico), que auxiliam direta ou indiretamente, a acumulação de metais pelas plantas (COBBETT; GOLDSBROUGH, 2002).

As plantas apresentam uma variedade de mecanismos em resposta aos metais pesados que estão relacionados aos diferentes processos de fitorremediação: fitoextração (absorção e acumulação de poluentes nos tecidos da planta), fitodegradação (degradação dos poluentes pelas plantas e microorganismos associados), fitoadsorção (adsorção dos poluentes no sistema radicular, imobilizando os contaminantes), fitoestabilização (liberação de compostos que podem imobilizar os poluentes); fitovolatilização (volatilização dos poluentes para a atmosfera por intermédio das plantas) e rizofiltração (absorção dos poluentes pelas raízes de plantas em ambiente aquático) (PILON-SMITS, 2005; ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

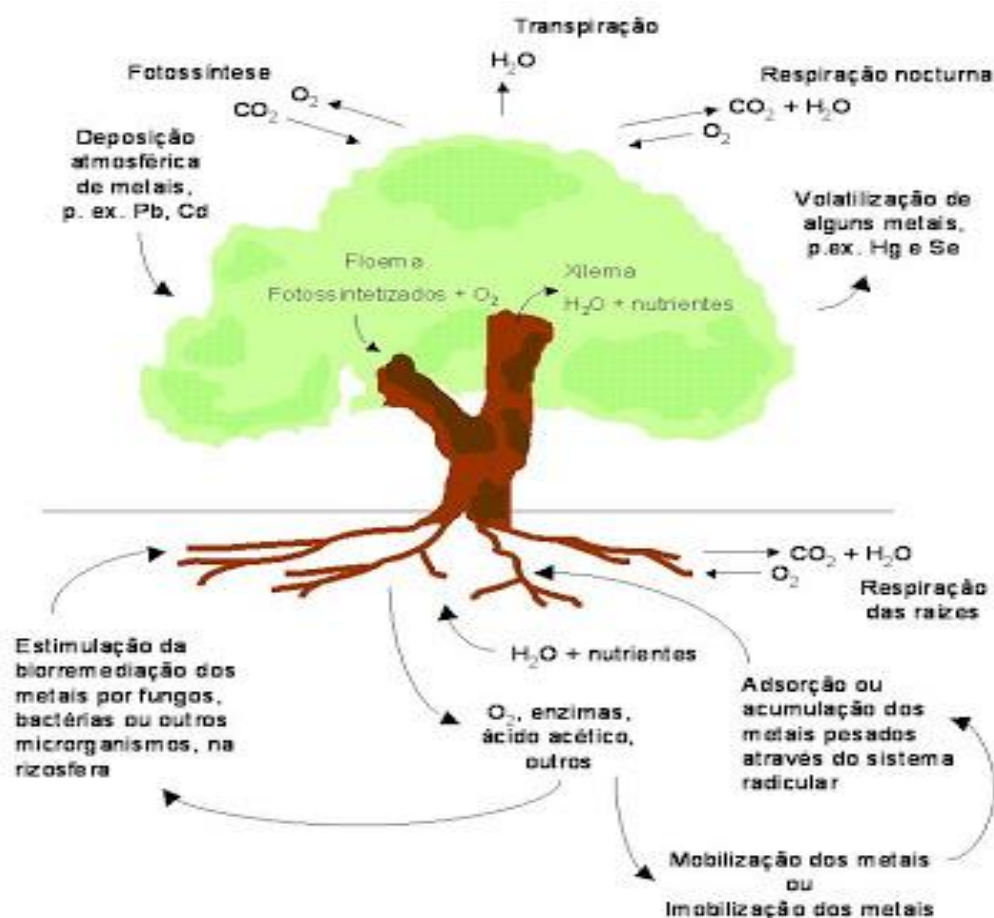


Figura 1 - Mecanismo de Fitorremediação de solos contaminados por metais pesados.

Fonte: OLIVEIRA et al. (2006).

Para a implantação das diversas técnicas de fitorremediação, com o objetivo de remediar água e solos contaminados, é fundamental que se conheça as características físico-químicas do solo, dos contaminantes, bem como sua distribuição na área impactada. Os vegetais empregados na recuperação de áreas contaminadas devem apresentar características específicas, conforme pode ser observado na Tabela 1 (OLIVEIRA et al., 2006).

Tabela 1 - Pré-requisitos para aplicação de fitorremediação

Alta taxa de crescimento e produção de biomassa	Fácil aquisição ou multiplicação de propágulos
Capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização e tolerância ao contaminante	Capacidade de desenvolver-se bem em ambientes diferenciados
Retenção do contaminante nas raízes	Ocorrência natural ou induzida em áreas poluídas
Sistema radicular profundo e denso	Fácil controle ou erradicação
Elevada taxa de exsudação radicular	Resistência a pragas e doenças
Fácil colheita, quando necessário a remoção da planta da área contaminada	Capacidade transpiratória elevada, especialmente em árvores e plantas perenes

Fonte: PIRES et al. (2003).

A técnica de fitorremediação é uma tecnologia relativamente recente com pesquisas realizadas principalmente durante as últimas duas décadas (1990 em diante). A ideia de tratamento usando de fitorremediação é esteticamente agradável e tem boa aceitação do público. É adequado para aplicação em áreas muito grandes de campo onde outros métodos de remediação não são rentáveis e/ou praticáveis (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; CHEN et al., 2015). O uso de plantas para remediar solos contaminados é visto como uma grande promessa, considerada menos invasiva, mais rentável e restaurador da estrutura e funções do solo em relação aos métodos convencionais (baseado em técnicas como a lixiviação dos poluentes, solidificação/estabilização, seleção de tamanho e processos pirometalúrgicos,

oxidação/redução química de poluentes, escavação (KIDD et al., 2009; RASCIO; NAVARI-IZZO, 2011).

Macrófitas aquáticas são mais adequadas para o tratamento de águas residuais, devido ao seu crescimento rápido, a maior produção de biomassa e capacidade de absorção de poluente, sendo usadas em áreas alagadas construídas ou naturais (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; FAVAS et al., 2014).

3.4 BIOSSORÇÃO E BIOACUMULAÇÃO

A característica relevante que distingue traços de metais de outros poluentes tóxicos é que eles não são biodegradáveis, tendo alta persistência no ambiente. Uma vez que, mesmo em baixas concentrações esses metais são prejudiciais para os organismos vivos, a sua acumulação em certas partes do meio tornou-se um problema bem conhecido e grave. A necessidade de métodos baratos e eficientes adequados para a remoção de metais pesados de águas residuais tem gerado interesse no estudo dos processos de biossorção e bioacumulação (CHOJNACKA, 2010).

Biossorção envolve uma combinação de mecanismos de transporte ativos e passivos, começando com a difusão de íons metálicos para a superfície de biomassa. Bioprocessos destinados ao acúmulo de metal são geralmente divididos em:

- Biossorção (passivo) adsorção usando biomassa não-viva, e
- Bioacumulação por meio de bioensaios, utilizando-se organismos vivos.

Biossorção de íons de metal pode envolver a contribuição de mecanismos de difusão, de adsorção, de quelação, de complexação, de coordenação ou micro-precipitação, dependendo do substrato específico, ou seja, da biomassa utilizada (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004; ZOUBOULIS; LOUKIDOU; MATIS, 2004).

Grandes vantagens destes métodos são operações de baixo custo, a seletividade para o metal específico, a minimização do volume de lamas

biológicas e químicas, e alta eficiência na desintoxicação de efluentes muito diluídos. Ambos os processos, bioissorção e bioacumulação, envolvem interações de metais tóxicos com a biomassa, tanto vivos (bioacumulação) ou não-vivos (bioissorção), sendo que as principais características de cada processo podem ser comparadas na Tabela 2 (FLOUTY; ESTEPHANE, 2012).

A bioacumulação é um acúmulo de metal intracelular, este processo envolve a ligação de compostos intracelulares, precipitação intracelular, metilação e formação de quelato. Às vezes, ela é chamada de bioissorção ativa como o oposto de bioissorção passiva. Uma vez que depende do metabolismo celular, pois pode ser inativada pelos inibidores metabólicos, tais como a baixa temperatura e a falta de fontes de energia (luz). Uma das diferenças básicas entre os dois processos é sua cinética e os valores da energia de ativação (KADUKOVÁ; VIRČÍKOVÁ, 2005).

Tabela 2 - Comparativo entre processos de bioissorção e bioacumulação

Bioissorção	Bioacumulação
Processo passivo	Processo ativo
Biomassa não viva	Biomassa viva
Metais estão vinculados com a superfície celular	Metais estão vinculados com a superfície celular
Adsorção	Absorção
Processo reversível	Processo parcialmente reversível
Os nutrientes não são obrigatórios	Os nutrientes são obrigatórios
Processo de estágio único	Processo de duplo estágio
A taxa é rápida	A taxa é lenta
Não controlado pelo metabolismo	Controle pelo metabolismo
Não há perigo de efeito tóxico	Perigo de efeitos tóxicos causados por contaminantes
Não há crescimento celular	O crescimento celular ocorre
Concentração de equilíbrio intermediário de íons metálicos	Muito baixa concentração de equilíbrio de íons metálicos

Fonte: CHOJNACKA (2010).

3.5 MACRÓFITAS AQUÁTICAS

O termo macrófitas aquáticas constitui uma designação geral para os vegetais que habitam desde brejos até ambientes totalmente submersos,

sendo esta terminologia baseada no contexto ecológico, independentemente, em primeira instância, de aspectos taxonômicos, segundo o International Biological Programme (IBP) (ESTEVEES, 1998).

Algumas características evolutivas de vegetais terrestres que ainda permanecem nas macrófitas são a presença de cutícula e de estômatos. Estas plantas possuem grande amplitude ecológica, fazendo parte desta comunidade diversos grupos taxonômicos, dentre eles as angiospermas, briófitas e pteridófitas com representantes entre as macrófitas aquáticas (ESTEVEES, 1998).

Em se tratando do ciclo reprodutivo das macrófitas aquáticas, por ser relativamente rápido, este pode ser tanto da forma sexuada como assexuada, permitindo seu desenvolvimento e propagação. Condições climáticas, concentração de nutrientes, espaço livre entre as plantas e turbulência são alguns dos fatores que influenciam no crescimento das macrófitas (THOMAZ; BINI, 2003).

Segundo Esteves (1998), os principais grupos de macrófitas aquáticas são classificadas (Figura 2) quanto ao seu biótopo e heterogeneidade, que reflete no grau de adaptação das macrófitas ao meio de desenvolvimento:

- i. Macrófitas aquáticas emersas: plantas enraizadas no sedimento e com folhas fora d'água. Ex.: *Typha sp.*, *Pontederia sp.*, *Echinodorus sp.*, *Eleocharis sp.*
- ii. Macrófitas aquáticas com folhas flutuantes: plantas enraizadas no sedimento e com folhas flutuando na superfície da água. Ex.: *Nymphaea sp.*, *Vitoria sp.* e *Nymphoides sp.*
- iii. Macrófitas aquáticas submersas enraizadas: plantas enraizadas no sedimento, que crescem totalmente submersas na água. A maioria tem seus órgãos reprodutivos flutuando na superfície ou aéreos. Ex.: *Myriophyllum sp.*, *Elodea sp.*, *Egeria sp.*, *Hydrilla sp.*, *Vallisneria sp.*, *Mayaca sp.* e a maioria das espécies do gênero *Potamogeton sp.*
- iv. Macrófitas aquáticas submersas livres: são plantas que têm rizoides pouco desenvolvidos e que permanecem flutuando submergidas na água em locais de pouca turbulência. Durante o período reprodutivo emitem flores

emersas (exceção de *Ceratophyllum* sp.). Ex.: *Utricularia* sp. e *Ceratophyllum* sp.

- v. Macrófitas aquáticas flutuantes: são aquelas que flutuam na superfície da água. Geralmente seu desenvolvimento máximo ocorre em locais protegidos pelo vento. Neste grupo, destacam-se: *Eichhornia crassipes*, *Salvinia* sp, *Pistia* sp, *Lemna* sp. e *Azolla* sp.

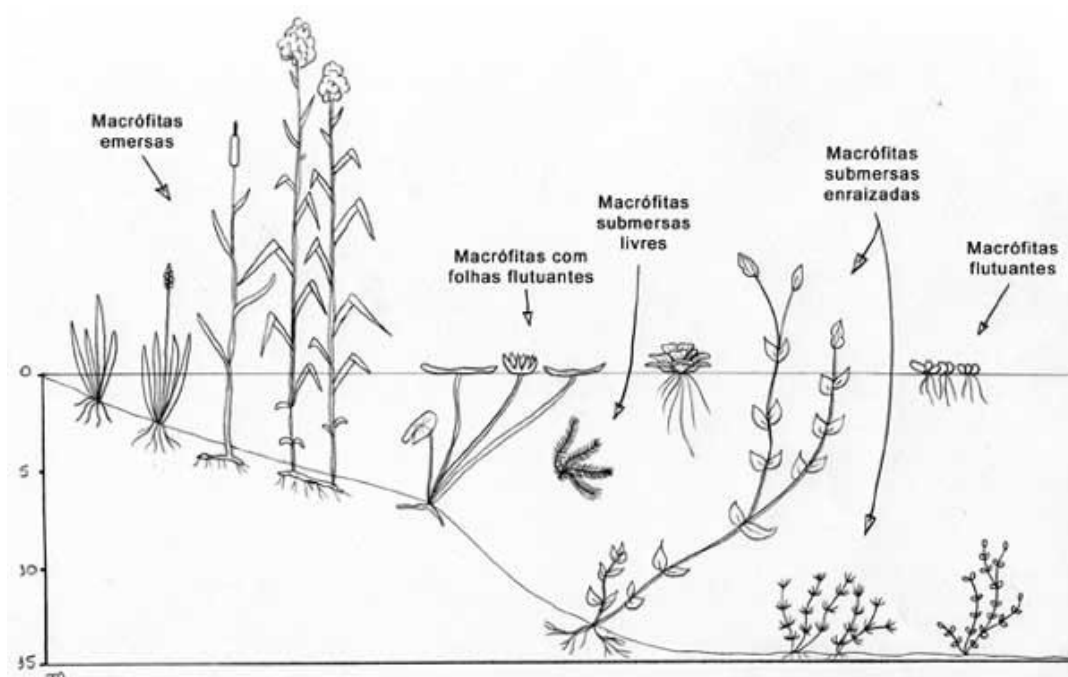


Figura 2 – Esquema representativo dos principais grupos de macrófitas.
 Fonte: Programa de biodiversidade (2015).

As macrófitas aquáticas têm sido utilizadas para a remoção de metais da água competindo com outros tratamentos secundários, sendo o principal mecanismo de adsorção de metais através das raízes, bioacumulando nas raízes e folhas da planta (MIRETZKY; SARALEGUI; CIRELLI, 2004; KAMAL et al., 2004; MUFARREGE; HADAD; MAINE, 2010; MUFARREGE et al., 2014).

As macrófitas aquáticas flutuantes *Pistia stratiotes* L. (alface d'água), *Spirodela intermedia* W. Koch (lentilha) e *Lemna minor* L. (lentilha) são exemplos que apresentam uma elevada taxa de crescimento e têm sido usadas

para a remoção de metais como cádmio, cromo, chumbo, entre outros (MIRETZKY; SARALEGUI; CIRELLI, 2004).

A capacidade que as plantas aquáticas possuem de remover metais pesados de soluções é bem documentada e, na maioria dos casos, os metais são concentrados nas raízes das plantas e o processo de translocação para as partes aéreas é normalmente lento (LOW; LEE; TAN, 1995).

Estudos de macrófitas para a bioacumulação de poluentes, como metais pesados, são destinados a avaliar a eficiência de remoção ou efeitos tóxicos causados por estes poluentes. Estes estudos são de importância fundamental não só para entender o comportamento das macrófitas, mas também para otimizar a depuração de efluentes utilizando zonas úmidas artificiais (MAINE; SUÑÉ; LAGGER, 2004).

3.5.1 *Pistia stratiotes*

A espécie *Pistia stratiotes*, popularmente conhecida como alface d'água, erva de santa Luzia, lentilha d'água, flor-d'água, golfo entre outras denominações que variam para cada região do Brasil, é uma planta aquática flutuante, devido as folhas esponjosas e aerênquimas. A origem de *P. stratiotes* é desconhecida – sendo atribuída à América do Sul ou África – e amplamente encontrada em regiões tropicais. Utilizada em paisagismo de ambientes aquáticos como aquários, lagoas e espelhos d'água (LORENZI, 1982).

P. stratiotes (Figura 3) pertencente à família Araceae, de porte herbáceo, acaule, estolonífera, com propagação sexuada e assexuada por meio de seus estolões (LORENZI, 1982), cuja via preferencial de reprodução é a vegetativa, também conhecida como reprodução clonal (CARDOSO et al., 2005). Esta espécie possui folhas sésseis, esponjosas, espatuladas, obtusas e densamente pubescentes, dispostas em rosetas, de coloração verde aveludada na face superior e verde pálida esbranquiçada na face inferior. A inflorescência é pequena e de cor branca e creme, composta por espádice cercada por uma

espata pilosa, característica das aráceas, encontrando-se no centro da roseta (LORENZI, 1982; COELHO; DEBONI; LOPES, 2005).



Figura 3 - *Pistia stratiotes*

Fonte: The Weeds Society of Western Australia Inc. (2015).

Por apresentar grande volume intracelular, chegando a ocupar 71%, normalmente os tecidos mecânicos e condutores apresentam-se reduzidos ou até mesmo ausentes, sendo que os estômatos são ausentes ou atrofiados (THOMAZ; BINI, 2003).

Devido a sua alta capacidade de reprodução de forma vegetativa e rápido crescimento, a alface d'água geralmente é responsável pela formação de grossos tapetes de plantas sobre a superfície aquática, muito encontrada na região do Pantanal (COELHO; DEBONI; LOPES, 2005), sendo considerada como uma espécie daninha, afetando o aproveitamento econômico dos sistemas aquáticos (LORENZI, 1982).

A macrófita aquática *P. stratiotes* tem sido utilizada para a remoção de metais pesados como cromo, níquel e zinco (MUFARREGE; HADAD; MAINE, 2010), resíduos de mineração contendo mercúrio (SKINNER; WRIGHT; PORTER-GOFF, 2007), e para o tratamento de esgoto urbano, por sua elevada taxa de crescimento (ZIMMELS; KIRZHNER; MALKOVSKAJA, 2006).

3.6 MODELAGEM CINÉTICA DE BIOACUMULAÇÃO

No intuito de avaliar a eficiência na remoção de metais em sistemas de tratamento de efluentes é de fundamental importância analisar a cinética de bioadsorção e/ou bioacumulação nas macrófitas. Desta forma, pode-se determinar o tempo de residência do efluente no sistema de tratamento para que se atinjam os padrões de concentração estabelecidos pela legislação vigente (COSTA JUNIOR, 2007).

Deve-se destacar que são escassas as publicações da cinética de bioacumulação de metais por organismos vivos. Alguns autores (Tabela 3) têm empregado os modelos desenvolvidos para cinética de adsorção para representar a bioacumulação de metais por biomassa viva, usando diferentes modelos e matrizes para o processo de bioacumulação de diferentes metais.

Tabela 3 - Exemplos de diferentes estudos cinéticos realizados em processos de bioacumulação.

Autor	Íon	Matriz	Estudo cinético avaliado
(MAINE; DUARTE; SUÑÉ, 2001)	Cd	Macrófitas aquáticas	Adsorção
(SCHMITT et al., 2001)	Al, Zn, Hg, Pb, Cu e Cd	Microalgas	Langmuir
(BORGSMANN; NORWOOD; DIXON, 2004)	Cd	<i>Hyalella azteca</i>	Cinética de saturação usando modelo de ligantes bióticos (BLM)
(SUÑE et al., 2007)	Cd e Cr	<i>Salvinia herzogii</i> e <i>Pistia stratiotes</i>	Adsorção, quelação e troca iônica.
(ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2008)	Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	<i>Salvinia auriculata</i> , <i>Pistia stratiotes</i> , e <i>Eichhornia crassipes</i>	Modelo cinético não estrutural
(ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009)	Pb	<i>Salvinia auriculata</i>	Modelo cinético não estrutural
(ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2013)	Pb e P	<i>Eichhornia crassipes</i>	Modelos de interação cinética, que se assemelham às do tipo de Langmuir irreversível, reversível e pseudo primeiro e segundo modelos de interação
(BLANCO et al., 2014)	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ e Cr ⁶⁺	<i>Odontesthes bonariensis</i>	Cinética de primeira ordem e mecanismos de difusão passiva de bioacumulação

Quantificar os parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial. Estes parâmetros permitem a determinação da velocidade do processo de bioacumulação e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. De posse dos parâmetros cinéticos e com a modelagem cinética amplia-se o conhecimento e torna-se possível a aplicação desta técnica para o tratamento em efluentes reais contaminados com metais pesados (COSTA JUNIOR, 2007).

Dentre os vários modelos cinéticos, alguns que apresentam potencial para determinar os parâmetros para os ensaios de bioacumulação serão avaliados, entre eles os modelos de Langmuir Reversível e Irreversível, Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem.

3.6.1 Modelo de Langmuir

A isotérmica de Langmuir é aplicável, quando existe uma forte interação específica entre o soluto e o adsorvente. Esta isoterma prediz a saturação dos sítios de adsorção de soluto-moléculas, indicando a formação de monocamada (GHOSH, 2006). O modelo cinético de Langmuir reversível é representado pela Equação (2), sendo que para efetuar os demais cálculos define-se a quantidade de cromo acumulado na planta pela equação (1).

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t))V}{m} \quad (1)$$

Sendo $q(t)$ a quantidade de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}) no tempo t ; C_0 a concentração da água no tempo inicial (mg L^{-1}); $C(t)$ a concentração média na água no tempo t (mg L^{-1}); V volume da solução de cultivo e m a massa de macrófita (g).

$$r(t)=k_a C(t)[q_{\max}-q(t)]-k_b C(t) \quad (2)$$

Sendo $r(t)$ a taxa de bioacumulação de cromo (VI) pela macrófita no tempo t ($\text{mg g}^{-1} \text{d}^{-1}$); $C(t)$ a concentração média na água no tempo t (mg L^{-1}); $q(t)$ a quantidade de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}) no tempo t e q_{\max} quantidade máxima de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}); k_a a taxa constante de bioacumulação ($\text{L d}^{-1} \text{mg}^{-1}$ na água) e k_b a taxa de devolução do metal ao meio de cultivo ($\text{L d}^{-1} \text{mg}^{-1}$ na água).

A equação de Langmuir pode refletir adequadamente sistemas de adsorção reversíveis e irreversíveis e é caracterizada pelo desenvolvimento de monocamada que indica a capacidade de saturação conforme descrito na Equação (3) (KO; PORTER; MCKAY, 2001).

$$r(t)=k_a C(t)[q_{\max}-q(t)] \quad (3)$$

Sendo $r(t)$ a taxa de bioacumulação de cromo pela macrófita no tempo t ($\text{mg g}^{-1} \text{d}^{-1}$); $C(t)$ a concentração média na água no tempo t (mg L^{-1}); $q(t)$ a quantidade de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}) no tempo t e q_{\max} quantidade máxima de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}); k_a a taxa constante de bioacumulação ($\text{L d}^{-1} \text{mg}^{-1}$ na água).

3.6.2 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de Lagergren foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, representada pela Equação (4) de Pseudo-primeira Ordem (AKSU, 2001).

$$r(t)=k_1[q_{\max}-q(t)] \quad (4)$$

Sendo $q(t)$ a quantidade de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}) no tempo t ; q_{\max} a quantidade máxima de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}) e k_1 é a constante de velocidade da reação de Pseudo-primeira Ordem (d^{-1}).

3.6.3 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

A equação de Pseudo-segunda Ordem também está baseada na capacidade de sorção da fase sólida. Se a taxa de sorção é um mecanismo de segunda ordem, a equação cinética de quimiossorção é expressa pela Equação (5) de Pseudo-segunda Ordem (AKSU, 2001).

$$r(t)=k_2[q_{\max}-q(t)]^2 \quad (5)$$

Sendo $q(t)$ a quantidade de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}) no tempo t ; q_{\max} a quantidade máxima de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita (mg g^{-1}) e k_2 a constante de velocidade de reação de Pseudo-segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{d}^{-1}$).

3.7 ANÁLISES INSTRUMENTAIS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE/BIOACUMULAÇÃO

3.7.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A concentração de cromo em águas naturais é normalmente encontrada a níveis abaixo de ng mL^{-1} . Muitas técnicas instrumentais modernas são utilizadas para determinar a quantidade total de cromo nestas matrizes, tais como espectrometria de absorção atômica com chama, espectrometria de absorção atômica forno de grafite, espectrometria de emissão atômica de plasma-indutivamente acoplado e espectrometria de massas de plasma indutivamente acoplado (LIANG; SANG, 2008; KAMAKURA et al., 2014).

Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é particularmente eficaz devido as seguintes vantagens: (1) a taxa de aumento de temperatura é rápida; (2) a distribuição da temperatura no interior do forno se torna homogênea; (3) a solução da amostra não mergulha na fornalha; (4) o tempo de vida do forno é longo; (5) não há necessidade de um sistema de refrigeração da água; e (6) o carboneto não se forma durante o passo de pirólise (KAMAKURA et al., 2014).

A espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) é uma das técnicas mais populares para a determinação de metais com alta precisão e exatidão. No entanto, sua sensibilidade é insuficiente para oligoelementos. Assim, uma técnica eficiente de pré-concentração é geralmente necessária. Pelo método FAAS não é possível diferenciar entre as diferentes espécies químicas a serem analisadas de uma substância, mas apenas pode detectar a quantidade total de substância em questão (WANG et al., 2012).

3.7.2 Fluorescência da clorofila *a*

A principal reação da fase bioquímica da fotossíntese trata-se da fixação do CO₂ acionada pelo ATP e pelo poder redutor produzidos na fase fotoquímica. Nesta fase (fotoquímica), os elétrons ejetados dos pigmentos fotossintetizantes não utilizados na produção de ATP e NADP através dos fotossistemas retornam aos pigmentos reemitindo a luz absorvida, na forma de fluorescência e calor (TAIZ; ZEIGER, 2008). A fluorescência é uma parte da energia absorvida pelas plantas que é perdida, isto é, não transferida para a produção de energia (BAKER; ROSENQVIST, 2004).

O sinal básico da fluorescência possui níveis característicos, que refletem o “status” da planta naquele momento, em relação ao seu próprio metabolismo e deste com o ambiente em que se encontra (VASCONCELOS RIBEIRO et al., 2004). O sinal básico da fluorescência possui níveis característicos, sendo os principais e as relações entre os mesmos, utilizados neste trabalho: a fluorescência mínima (F_0), máxima (F_m), variável (F_v), a relação F_v/F_m , potencial fotoquímico $Y(II)$ e a taxa relativa de transporte de elétrons ETR (VIEIRA et al., 2010).

A proporção de F_v/F_m fornece uma estimativa da eficiência quântica fotoquímica máxima do FSII, este parâmetro tem sido amplamente utilizado para detectar perturbações induzidas pelo stress no aparelho fotossintético (BAKER; ROSENQVIST, 2004). O ETR está diretamente relacionado a variação de intensidade da luz, que tende a aumentar quanto maior a luminosidade, até que ocorra a saturação dos carreadores de elétrons. Em alguns casos, a curva de ETR pode estar correlacionada à taxa fotossintética bruta (A_G), apresentando o mesmo padrão da curva de assimilação de CO₂ (MESSIAS et al., 2006).

As respostas das variáveis da fluorescência da clorofila *a* revelam o nível de excitação de energia dos pigmentos e são dependentes do balanço entre o fluxo de fótons fotossintéticos (FFF) e a soma da taxa de transporte de elétrons (ETR) e da dissipação fotoquímica e térmica. Este último permite estimar o *quenching* fotoquímico (q_P) e não-fotoquímico (q_N). O aumento do fluxo de

fótons fotossintéticos promove declínio no q_P e aumento no q_N . O decréscimo do q_P reflete o estado reduzido do primeiro aceptor de elétrons estável do PSII, a Q_A , fornecendo uma estimativa da capacidade do PSII em utilizar a energia luminosa para redução do $NADP^+$, indispensável à assimilação fotossintética do carbono. Por sua vez, o q_N indica a eficiência da dissipação de calor, em razão do aumento no gradiente de prótons entre o lúmen e o estroma do cloroplasto (MAXWELL; JOHNSON, 2000).

O pulso de modulação de amplitude (PAM) – método fluorométrico comumente usado para estudar a fluorescência da clorofila *a* é capaz de fornecer parâmetros que estão relacionados com os processos de atividade de transporte de elétrons e de dissipação de energia fotossintética. Alguns destes parâmetros são: o rendimento quântico $Y(II)$ medido quando uma planta esteve previamente adaptada ao escuro (ϕ_M), e o rendimento quântico $Y(II)$ quando uma planta foi exposta à luz e atingiu o estado estacionário de transporte de elétrons (ϕ'_M), são utilizados para avaliar a máxima capacidade operacional da planta para converter a energia da luz em energia química. Uma vez que estes parâmetros estão relacionados a diferentes eventos no fluxo de transporte de elétrons fotossintéticos, espera-se que a sua susceptibilidade aos poluentes, relacionada com os efeitos de escala de tempo, varie, porque diferentes poluentes têm diferentes locais de ação (JUNEAU et al., 2001).

Fluorometria vem tornando-se uma técnica muito utilizada, para obtenção de informações rápidas e de forma não invasivas sobre performance fotossintética e a variabilidade de fluorescência da clorofila *a*. A fluorometria pode ser aplicada em plantas terrestres e aquáticas, e particularmente em microalgas (WHITE; ANANDRAJ; TROIS, 2013; HERLORY; BONZOM; GILBIN, 2013). A análise de fluorescência da clorofila *a* é geralmente avaliada na planta in vivo, em condições de campo, e permite definir o estresse e danos causados ao aparelho fotossintético a curto e longo prazo, bem como de sua regeneração, uma vez quando o estressor é removido. Recentemente, o pulso de amplitude modulada de fluorescência tem sido utilizado para monitorar os efeitos de potenciais poluentes de plantas e algas no ambiente (FRANKART; EULLAFFROY; VERNET, 2003; BAUMANN; MORRISON; STENGEL, 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas com as atividades do estudo da bioacumulação do íon cromo (VI) em macrófitas *P. stratiotes* são apresentadas no fluxograma descrito na Figura 4.

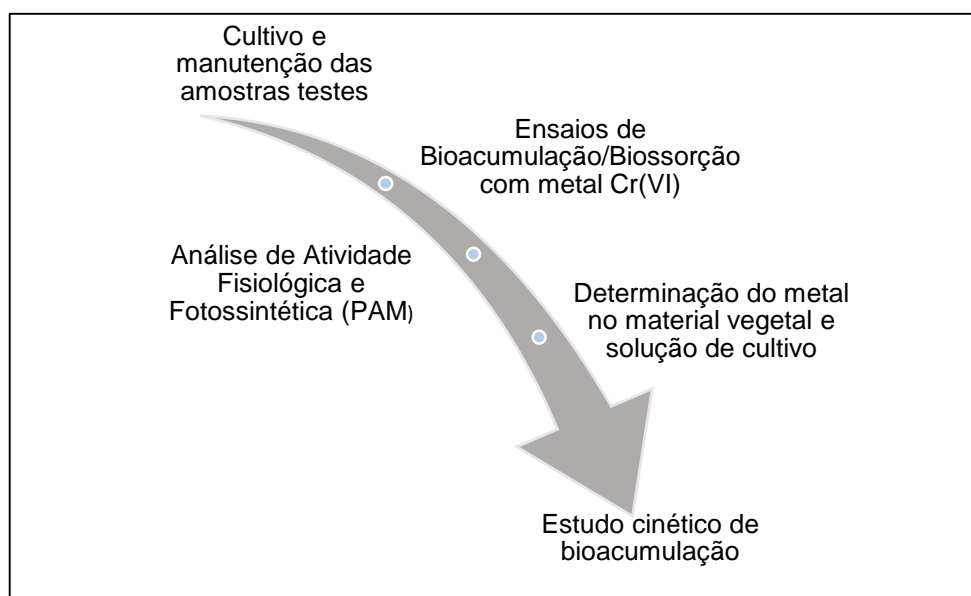


Figura 4 - Fluxograma das etapas de execução do experimento

4.1 AMOSTRAS DAS MACRÓFITAS AQUÁTICAS *Pistia stratiotes*

As macrófitas aquáticas *P. stratiotes* coletadas em lagoas de piscicultura no município de Jataizinho - PR, chegaram à Pato Branco - PR por meio de doação de indivíduos (folhas e raízes) pela Universidade Estadual do Centro-Oeste de Guarapuava - PR. As amostras de *P. stratiotes* foram encaminhadas para o Herbário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Pato Branco e foram catalogadas sob registro HPB 472.

Os indivíduos de *P. stratiotes* foram cultivados em recipientes de polipropileno, com substrato e nutrientes (N:P:K comercial) em casa de

vegetação na UTFPR – Câmpus Pato Branco, sob temperatura e luminosidade ambiente para produção de clones.

4.2 EFLUENTE SINTÉTICO

O efluente sintético foi preparado com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), para obtenção dos íons de cromo (VI). Foi preparado uma solução de trabalho com concentração de 1500 mg L^{-1} e a partir desta solução foram feitas as diluições utilizadas para os cultivos no decorrer do experimento realizado, conforme apresentado na Tabela 4.

4.3 ENSAIOS DE BIOACUMULAÇÃO DO CROMO (VI)

Os ensaios de bioacumulação/biossorção foram realizados por meio de um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR). Esta metodologia permite considerar simultaneamente vários fatores em diferentes níveis e as interações entre eles, utilizando um pequeno número de experimentos (DE LIMA, 2010). Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001), um planejamento composto central rotacional para k fatores, devidamente codificados é formado de três partes:

1. Uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de n_{fat} pontos de coordenadas $X_i = -1$ ou $X_i = +1$;
2. Uma parte axial (ou estrela), formada por $n_{ax} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor a (ou $-a$);
3. Um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central, onde, $X_1 = \dots = X_k = 0$.

As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornece uma medida do erro puro e estabiliza a variância da resposta prevista (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

O delineamento experimental (DCCR) para os bioensaios está especificado na Tabela 4. Os fatores (variáveis independentes codificadas) x_1 e x_2 foram concentração de cromo (VI) em mg L^{-1} e $X_2 = t$ (tempo de exposição).

Tabela 4 - Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de bioacumulação de cromo (VI) pela macrófita *Pistia stratiotes*

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	C (mg L^{-1}) x_1	t (dias) x_2	C (mg L^{-1}) X_1	t (dias) X_2
1	-1,00	-1,00	0,80	6
2	-1,00	1,00	0,80	24
3	1,00	-1,00	4,20	6
4	1,00	1,00	4,20	24
5	-1,41	0,00	0,10	15
6	1,41	0,00	4,90	15
7	0,00	-1,41	2,50	2
8	0,00	1,41	2,50	28
9	0,00	0,00	2,50	15
10	0,00	0,00	2,50	15
11	0,00	0,00	2,50	15
12	0,00	0,00	2,50	15
13	0,00	0,00	2,50	15

x_1, x_2 = variáveis codificadas (utilizadas nos diferentes níveis de planejamento experimental); X_1, X_2 = variáveis reais (utilizadas no experimento, C (concentração de íon cromo (VI)) e t (tempo de contato)).

Para realização dos experimentos foram utilizados indivíduos de *P. stratiotes* com massa aproximada entre 5 a 10 g. Primeiramente os exemplares foram aclimatados em solução nutritiva. Os bioensaios foram realizados em recipientes de vidro com capacidade de um litro de solução nutritiva apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição de solução para meio de cultivo

Macronutrientes	Estoque (g L ⁻¹)	Volume* (mL)	Micronutrientes	Estoque (g L ⁻¹)	Volume** (mL)
KNO ₃	101,10	2,00	H ₃ BO ₃	2,86	0,13
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236,16	1,00	MnCl ₂ .4H ₂ O	1,81	0,05
KH ₂ PO ₄	136,08	0,50	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,22	0,65
MgSO ₄ .7H ₂ O	246,37	0,25	CuSO ₄ .5H ₂ O	0,08	0,37
			(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₇ .H ₂ O	0,02	1,14
			FeCl ₃	16,76	0,04
			NaEDTA	36,75	1,8

*Volume adicionada para cada litro de solução nutritiva.

**Preparar a solução com estes micronutrientes adicionando cada um deles na ordem da tabela e depois da solução pronta, adicionar 1mL por litro de solução nutritiva.

Fonte: Adaptado de Hoagland e Arnon (1972).

Os experimentos de bioacumulação/biossorção foram realizados durante 28 dias, como documentado na Figura 5. Parâmetros como temperatura e luminosidade dependeram das condições ambiente. O volume da solução foi controlado, com reposição de água destilada, para amenizar as perdas por evaporação, não sendo feita a reposição de nutrientes.



Figura 5 - Montagem do experimento de bioacumulação de cromo pela *Pistia stratiotes* em estufa: a) Início do experimento; b) Surgimento de algas; c) Desenvolvimento de microalgas; d) Algas aderidas no frasco de cultivo.

O Exp.1 foi realizado entre novembro a dezembro de 2014 conforme DCCR apresentado na Tabela 4. Observou-se logo na primeira semana do experimento, o desenvolvimento de microalgas nas soluções de cultivo, como também o desenvolvimento da biomassa com o surgimento de novos clones (brotos). As amostras (biomassa e solução de cultivo) foram coletadas em dias pré-estabelecidos, sendo feito a medição de biomassa úmida e seca das amostras de *P. stratiotes*, que foram secas em estufa a temperatura de 70 °C até massa constante.

No intuito de evitar o desenvolvimento de microalgas, um novo experimento (Exp. 2) foi realizado durante a estação com temperatura amena (maio-junho/2015) e desinfecção com NaClO comercial (2,0 a 2,5 % de Cl), diluído na proporção de 1:6 (mediante testes preliminares), onde as raízes da macrófita *P. stratiotes* ficaram em contato com essa solução por 90 s. Diferente do esperado, observou-se uma desidratação da macrófita nos primeiros dias e surgimento de microalgas após o 10º dia de experimento (Figura 6).



Figura 6 - Experimento com desinfecção da macrófita *Pistia stratiotes*: a) Desidratação (queima) das folhas; b) Surgimento de microalgas.

A relação de composição da biomassa em relação ao teor de água foi determinada a partir de secagem da biomassa úmida em estufa a temperatura de 70°C até massa constante. A determinação da umidade possibilitou a verificação do teor de água na biomassa, onde os valores foram obtidos através da Equação (6).

$$U = \left(\frac{M_f - M_s}{M_f} \right) \cdot 100\% \quad (6)$$

Sendo U o teor de umidade; M_s a massa seca (g); e M_f a massa úmida final (g). O acompanhamento da biomassa foi realizado comparando os valores iniciais e finais, através da Equação (7) abaixo.

$$\Delta M = M_f - M_i \quad (7)$$

Sendo ΔM ganho de biomassa (g); M_i a massa inicial (g) e M_f a massa úmida final (g). Partindo do ganho de biomassa pode-se determinar a taxa de crescimento em relação ao tempo de experimento, pela Equação (8).

$$T_c = \frac{\Delta M}{\Delta t} \quad (8)$$

Sendo T_c a taxa de crescimento ($g \cdot d^{-1}$); $\Delta M = M_f - M_i$ o ganho de biomassa (g); e $\Delta t = t_f - t_i$ o Intervalo de tempo (d).

Para o estudo da influência das variáveis teor de umidade, número de clones e taxa de crescimento da macrófita *P. stratiotes* foi realizado um delineamento experimental composto completo 2^2 , incluindo 4 pontos axiais e 5 repetições no ponto central totalizando 13 ensaios.

4.4 ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO DE CROMO (VI)

As amostras de solução de cultivo foram filtradas na casa de vegetação com filtro coador de café para separar as microalgas da solução, foram acidificadas com HNO_3 (65%) e novamente filtradas com filtro qualitativo, sendo por fim refrigeradas (4°C) para posterior análise.

As amostras das macrófitas, após secagem, foram separadas em raízes e folhas, sendo trituradas separadamente, para determinar o acúmulo de cromo (VI) tanto na parte radicular quanto na parte aérea da planta.

As amostras foram digeridas com a mistura digestora, HNO_3 (65%) e H_2O_2 (30%) (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2008), em chapa aquecedora a uma temperatura inferior a 100°C para evitar que as amostras entrem em ebulição, até digestão completa (Figura 7). Depois de resfriadas, as amostras digeridas foram avolumadas a 50 mL. Em seguida, foram filtradas em filtro qualitativo para análise utilizando técnica de espectrometria de absorção atômica em chama.

As amostras contendo íon cromo (VI) foram analisadas por espectrometria de absorção atômica por chama (PinAAcle 900 Atomic Absorption Spectrometers – PerkinElmer) utilizando-se como gás comburente a mistura de C_2H_2 ($3,30\text{ L min}^{-1}$) e ar (10 L min^{-1}), comprimento de onda de $357,87\text{ nm}$, obtendo curva de calibração com coeficiente $R^2 = 0,9994$.

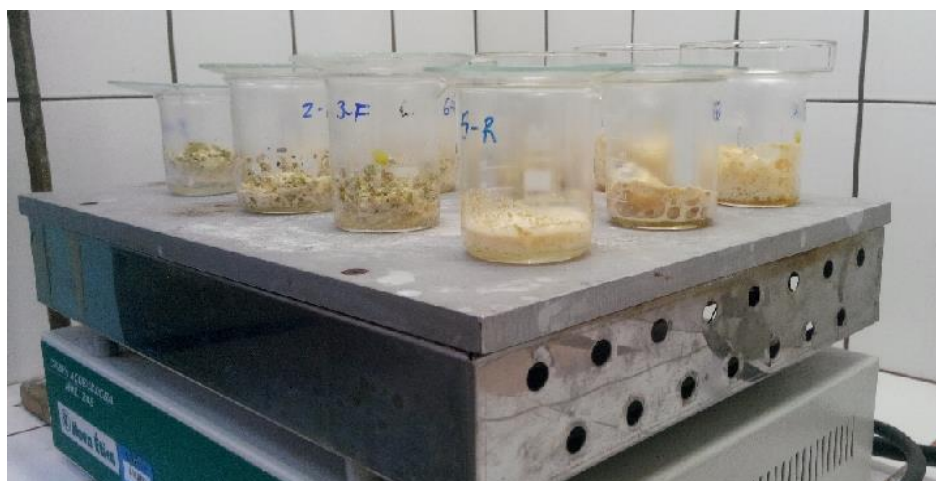


Figura 7 - Digestão das amostras de biomassa seca em chapa aquecedora.

4.5 FLUOROMETRIA

O método fluorométrico foi utilizado para avaliar parâmetros relacionados à atividade fisiológica e fotossintética das macrófitas expostas ao efeito do íon cromo (VI). Os parâmetros estimados por meio da fluorescência foram determinados por DCCR, sendo as variáveis (codificadas e reais) analisadas, apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz do delineamento experimental para o estudo do processo de bioacumulação de cromo (VI) pela macrófita *Pistia stratiotes* e estudo de atividade fisiológica através de método fluorométrico

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	t (dias) X ₁	C (mg L ⁻¹) X ₂	t (dias) X ₁	C (mg L ⁻¹) X ₂
1	-1,00	-1,00	2	0,80
2	-1,00	1,00	2	4,20
3	1,00	-1,00	10	0,80
4	1,00	1,00	10	4,20
5	-1,41	0,00	0	2,50
6	1,41	0,00	12	2,50
7	0,00	-1,41	6	0,10
8	0,00	1,41	6	4,90
9	0,00	0,00	6	2,50
10	0,00	0,00	6	2,50
11	0,00	0,00	6	2,50
12	0,00	0,00	6	2,50
13	0,00	0,00	6	2,50

x₁, x₂ = variáveis codificadas (utilizadas nos diferentes níveis de planejamento experimental); X₁, X₂ = variáveis reais (utilizadas no experimento, C (concentração de íon cromo (VI)) e t (tempo de contato)).

O experimento foi realizado da mesma forma descrita para os ensaios anteriores (coleta das amostras), sendo que nesse foram realizadas as leituras de fluorescência em setembro/2015. A fluorescência da clorofila a de folhas de plantas de *P. stratiotes* foi avaliada após um período de 20 minutos de adaptação ao escuro, pela indução da cinética da fluorescência lenta utilizando

um fluorômetro portátil (Portable Chlorophyll Fluorometer - PAM-2500, Walz, 2008), conforme Figura 8.

As avaliações foram realizadas no período das 08:00 às 10:00 h, e foram avaliados os parâmetros: F_o (fluorescência basal) e F_m (fluorescência máxima), F'_m - nível de fluorescência máxima induzida por pulsos de saturação, $Y(II)$ rendimento quântico fotoquímico efetivo do PSII (conversão fotoquímica), ETR - Taxa de Transferência Relativa de Elétrons. Foram calculados os seguintes parâmetros: F_v/F_m - eficiência fotoquímica quântica máxima do PSII, $Y(NO)$ - soma da dissipação de calor não regulada e emissão de fluorescência, $Y(NPQ)$ - dissipação de energia térmica regulada envolvendo variação de pH e mecanismos protetivos, $Y(II)+Y(NO)+Y(NPQ) = 1$ (representa a conversão de energia fotoquímica e não fotoquímica (GENTY; BRIANTAIS; BAKER, 1989).



Figura 8 - Equipamento portátil PAM-2500 e detalhe do clipe foliar utilizado para adaptação no escuro.

4.6 ESTUDO CINÉTICO DE BIOACUMULAÇÃO

Utilizou-se indivíduos de *P. stratiotes* com massa aproximada entre 5 a 10 g de material fresco em recipientes de vidro com volume de um litro. Como base nutricional, foi seguida a metodologia adaptada de Hoagland e Arnon (1972).

Após resultados preliminares do planejamento de bioacumulação, foi estabelecido o valor de concentração de 2,5 mg L⁻¹ de cromo (VI) a ser utilizado no estudo de cinética e o tempo de exposição da macrófita ao íon cromo (VI) estabelecido em 28 dias. O experimento foi realizado em triplicata em casa de vegetação com condições ambiente de luminosidade e temperatura. O volume da solução foi controlado com reposição de água destilada, para amenizar as perdas causadas pela evaporação, não sendo repostos os nutrientes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE BIOMASSA

No intuito de analisar a composição da biomassa e o seu desenvolvimento durante o experimento em exposição ao íon de cromo (VI), os experimentos foram denominados Exp.1 e Exp.2. No Exp.2 realizou-se a desinfecção das macrófitas, com hipoclorito, como descrito no subitem 4.3 dos Materiais e Métodos. Foram registradas as massas iniciais e finais dos exemplares utilizados e a reprodução das amostras pelo surgimento de novos clones (brotos).

A desinfecção foi realizada nas macrófitas no Exp.2 para evitar o desenvolvimento de microalgas, fator marcante no Exp.1 realizado entre novembro e dezembro de 2014, com temperatura média de 23,1 °C segundo dados do IAPAR. Assim foi realizado o novo experimento entre maio e junho de 2015, já que nesse período as condições climáticas da cidade de Pato Branco – PR são amenas (17, 6 °C segundo IAPAR). Em geral, as temperaturas ideais para cultivo de microalgas são superiores a 20 °C, variando para cada espécie (LOURENÇO, 2006).

As variáveis independentes estudadas foram concentração de cromo (VI) e tempo. A matriz do delineamento experimental Tabela 7 apresenta os tratamentos utilizados para a análise do comportamento de biomassa e suas respostas.

Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental para o estudo do comportamento de biomassa da macrófita *Pistia stratiotes*, mostrando as variáveis codificadas e reais e variáveis dependentes

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais		M _i (g)		M _f (g)		M _s (Folha) (g)		M _s (Raiz) (g)		Clones	Umidade (%)		Tc (g d ⁻¹)	
	[Cr]	Tempo	[Cr]	T	Exp1	Exp2	Exp1	Exp2	Exp1	Exp2	Exp1	Exp2		Exp.1	Exp2	Exp1	Exp2
1	-1,00	-1,00	0,80	6	10,500	7,150	15,234	5,866	0,488	0,297	0,102	0,095	0	96,13	93,32	0,789	-0,214
2	-1,00	1,00	0,80	24	9,740	5,200	47,279	6,120	2,449	0,306	0,755	0,063	15	93,22	93,97	1,564	0,038
3	1,00	-1,00	4,20	6	6,680	6,085	8,658	4,524	0,586	0,288	0,131	0,087	0	91,72	91,71	0,330	-0,260
4	1,00	1,00	4,20	24	10,222	6,846	47,158	6,141	2,421	0,348	0,772	0,124	19	93,23	92,31	1,539	-0,029
5	-1,41	0,00	0,10	15	7,508	7,365	28,810	5,857	1,413	0,255	0,377	0,090	6	93,79	94,11	1,420	-0,101
6	1,41	0,00	4,90	15	6,196	6,455	16,223	5,431	0,793	0,317	0,147	0,086	3	94,21	92,58	0,668	-0,068
7	0,00	-1,41	2,50	2	7,097	6,174	7,498	4,670	0,488	0,274	0,102	0,089	0	92,13	92,23	0,176	-0,662
8	0,00	1,41	2,50	28	8,474	5,543	56,859	12,014	2,843	0,544	0,797	0,126	24	93,60	94,42	1,745	0,233
9(C)	0,00	0,00	2,50	15	7,927	5,225	24,448	6,358	1,391	0,203	0,495	0,111	4	92,29	95,06	1,101	0,076
10(C)	0,00	0,00	2,50	15	7,962	5,780	26,877	8,979	1,456	0,332	0,461	0,163	6	92,87	94,49	1,261	0,213
11(C)	0,00	0,00	2,50	15	5,538	4,915	20,198	5,542	1,024	0,217	0,325	0,107	3	93,32	94,15	0,977	0,042
12(C)	0,00	0,00	2,50	15	7,756	5,863	34,039	6,141	1,582	0,246	0,588	0,088	15	93,62	94,56	1,752	0,019
13 (C)	0,00	0,00	2,50	15	5,764	7,344	22,156	9,272	1,079	0,295	0,415	0,110	6	93,26	95,63	1,093	0,129

M_i: Massa úmida inicial; M_f: Massa úmida final; M_s: Massa seca final; Tc: Taxa de crescimento.

De acordo com as condições utilizadas no processo de bioacumulação/biossorção de cromo (VI) por *P. stratiotes*, o teor de umidade das amostras variou de 91,72% a 96,13% para o Exp.1 e 91,71% a 95,63% para o Exp.2. Estes valores foram muito semelhantes, evidenciando-se que o teor de umidade dos exemplares não sofreu alteração de um tratamento para outro.

Em relação à taxa de crescimento, observa-se taxas superiores a 1,0 g d⁻¹ a partir do 15º dia (Exp.1), sendo que o surgimento de clones também foi observado a partir desse ponto. No Exp.2 observou-se taxas de crescimento nulas nos primeiros 15 dias, em função da desinfecção ter causado uma desidratação da planta e ser um estresse a mais no desenvolvimento das mesmas. Ressalta-se que o desenvolvimento e reprodução da macrófita *P. stratiotes*, ocorreu após duas semanas de cultivo (fase de adaptação), mesmo nos exemplares que passaram por desinfecção, sendo que a mesma mostrou-se adaptada à presença de cromo (VI) e desenvolveu-se adequadamente, independente das concentrações.

A partir dos valores anteriormente citados (Tabela 7) foi feita uma análise estatística, obtendo a estimativa dos efeitos dos fatores avaliados no processo de bioacumulação de cromo (VI) e suas interações com seus respectivos erros. Foi realizado também a análise de variância (ANOVA) sobre o conjunto de dados das variáveis dependentes, sendo elas a umidade, número de clones e taxa de crescimento.

Na Tabela 8 podem-se observar os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o valor da probabilidade p, para o teor de umidade das amostras de *P. stratiotes* utilizadas nos bioensaios. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os fatores que foram significativos a este intervalo de confiança encontram-se em negrito.

Tabela 8 – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o teor umidade da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,931	0,004	230,112	0,000000	0,931	0,004
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,010	0,006	-1,489	0,179975	-0,005	0,003
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,010	0,007	1,454	0,189290	0,005	0,003
Tempo (dia) (L)	0,002	0,006	0,266	0,797675	0,001	0,003
Tempo (dia) (Q)	-0,001	0,007	-0,196	0,850071	-0,001	0,003
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,022	0,009	2,440	0,044726	0,011	0,005

Fatores estatisticamente significativos (p<0,05) em negrito

O teor de umidade observado no Exp.1 da macrófita *P. stratiotes* foi influenciado pela interação entre os fatores concentração e tempo e foi significativo ao nível de 5% de significância. De acordo com Rodrigues e Lemma (2009), para verificar a qualidade do ajuste do modelo é necessário realizar Análise de Variância (ANOVA).

A Tabela 9 apresenta a análise de variância para a variável resposta teor de umidade da macrófita *P. stratiotes* para o Exp.1, considerando-se o delineamento proposto no planejamento.

Tabela 9 - Análise de variância para o teor umidade da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	0,000181	1	0,000181	2,218532	0,179975
[Cr](Q)	0,000173	1	0,000173	2,113859	0,189290
Tempo (L)	0,000006	1	0,000006	0,070920	0,797675
Tempo (Q)	0,000003	1	0,000003	0,038472	0,850071
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,000487	1	0,000487	5,956035	0,044726
Resíduo	0,000573	7	0,000082		
Total	0,001432	12			

R² = 0,60025; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

O modelo para o teor de umidade foi significativo no Exp.1 e apresentou coeficiente de determinação R² 0,60025; indicando que 60,03% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto, enquanto para o Exp.2 o coeficiente foi de R² 0,86035 (86,04%) (Apêndice A e B). A

significância entre as médias é ainda comprovada pelo valor de F_{calc} , que neste caso foi superior ao valor tabelado, evidenciando a diferença significativa entre as médias dos tratamentos. A diferença entre o teor de umidade do Exp.1 e Exp.2 não foi muito grande, mas a resposta aos tratamentos sim.

O fator de estresse inicial causado pela desinfecção das macrófitas no Exp.2 utilizando de hipoclorito pode ter sido o fator que gerou a maior significância dos fatores analisados, pois as macrófitas ficaram mais sensíveis e conseqüentemente susceptíveis ao tratamento.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e os modelos linear e quadrático que representam o teor de umidade no Exp.1 e Exp.2 são dados pelas equações (9) e (10), respectivamente, descritas somente pelos termos significativos:

$$\text{Umidade Exp.1} = 0,931 + 0,11 \text{ Cr t} \quad (9)$$

$$\text{Umidade Exp.2} = 0,948 - 0,007 \text{ Cr} + 0,005 \text{ t} - 0,007 \text{ Cr}^2 - 0,009 \text{ t}^2 \quad (10)$$

Onde, Cr é concentração de cromo e t tempo. A Figura 9 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta teor de umidade da macrófita *P. stratiotes*, em função dos parâmetros concentração de cromo (VI) e tempo.

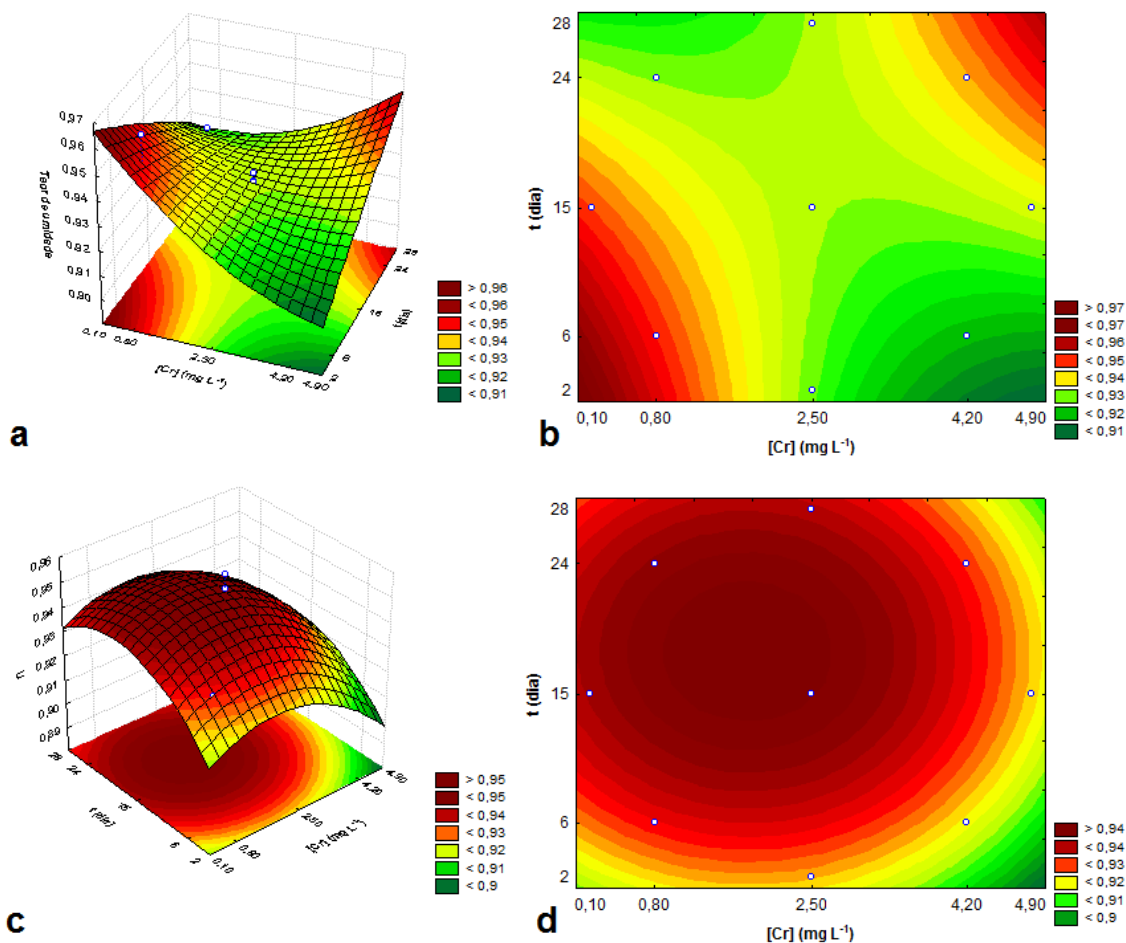


Figura 9 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para o teor umidade das amostras da macrófita *Pistia stratiotes* nos experimentos Exp.1 e Exp.2, respectivamente.

De acordo com a Figura 9, para o Exp.1 pode-se observar maiores valores de umidade nas amostras onde a concentração de cromo foi inferior a 0,8 mg L⁻¹ até o 6º dia e com concentração superior a 4,2 mg L⁻¹ após 24 dias. Para o Exp.2 que sofreu desidratação devido a desinfecção, observa-se que a umidade apresentou forte significância entre o período de 15 a 24 dias com concentrações inferiores a 2,5 mg L⁻¹ sendo notável a maior área de significância da resposta. Em paralelo a resposta gráfica, analisando os ensaios 3 e 7 da Tabela 7, com 2 dias de contato verificou-se valores semelhantes de umidade para o Exp.1 e Exp.2 mas como base em apenas um ponto não pode-se comparar os efeitos causados pela concentração. Já com 6 dias analisa-se 2 extremos de concentração, ficando evidenciado para ambos os experimentos que quanto maior a concentração do metal no meio de cultivo

menor será a quantidade de água da biomassa, comprovando que inicialmente há uma desidratação com a concentração mais elevada do metal, mas após 15 dias de cultivos a planta reestabelece um equilíbrio apresentando valores semelhantes.

A resposta dependente número de clones de *P. stratiotes* observada no Exp.1 foi influenciada pelo fator tempo (L). Denota-se com este fato, que quando o tempo avança, o número de clones também aumenta, mesmo na presença de cromo. A concentração de cromo (VI) ou estresse causado estimula o desenvolvimento da reprodução vegetativa como mecanismo de sobrevivência. Pode-se inferir que *P. stratiotes* adapta-se a certos níveis de cromo, nessas condições.

O modelo para número de clones foi significativo e apresentou coeficiente de determinação R^2 0,86643 (Apêndice C e D); indicando que 86,64% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto. Devido a condição climática (temperatura amena) e desinfecção com hipoclorito que causou a desidratação inicial, durante o Exp.2 não se observou o surgimento de novos clones de *P. stratiotes*.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo linear que representa o número de clones é dado pela equação (11) descrita somente pelos termos significativos:

$$\text{Número de Clones} = 6,800 + 8,493 t \quad (11)$$

Onde, t tempo. A Figura 10 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta número de clones da macrófita *P. stratiotes*, em função dos parâmetros concentração de cromo (VI) e tempo.

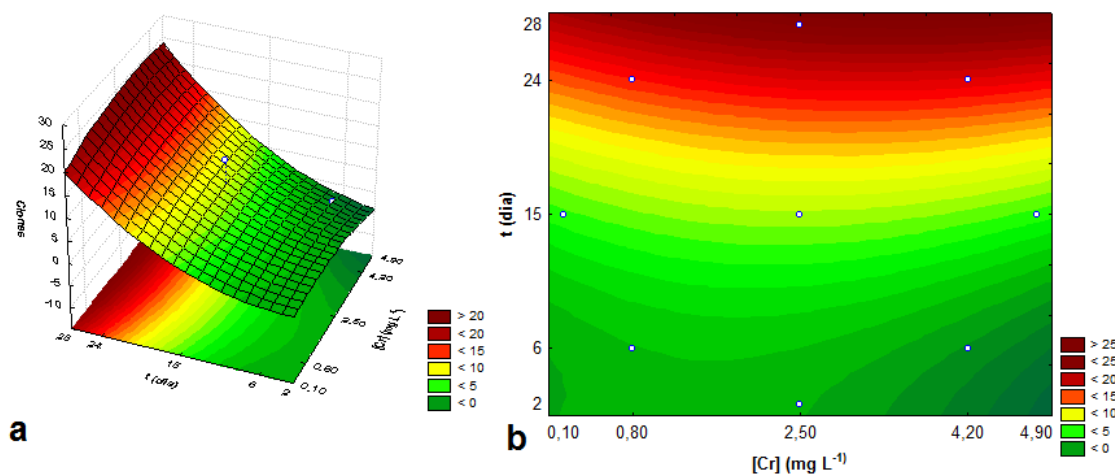


Figura 10 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para o número de clones da macrófita *Pistia stratiotes* para Exp.1

O fator que mostrou-se de maior significância em relação ao número de clones foi o tempo, mas se analisarmos em paralelo os ensaios 2 e 4, com mesmo tempo de cultivo (24 dias) e concentrações de cromo (VI) diferentes (0,80 e 4,20 mg L⁻¹), obteve-se maior número de clones para a maior concentração (15 e 19), ressaltando que o estresse eleva o número de clones devido a resposta de sobrevivência da planta à essa condição.

A taxa de crescimento da macrófita *P. stratiotes* no Exp.1 foi influenciada pelo fator tempo (L) e no Exp.2 pelo fator tempo (L) e (Q). Fica evidente que o fator determinante na taxa de crescimento é o tempo.

O modelo para taxa de crescimento foi significativo tanto no Exp.1 quanto no Exp.2, apresentando coeficiente de determinação R² 0,86323 (Apêndices E e F) e R² 0,84074 (Apêndices G e H), indicando que 86,32% e 84,07% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto para o Exp.1 e Exp.2, respectivamente.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo linear e quadrático que representam a taxa de crescimento são dados pelas equações (12) e (13) descrita somente pelos termos significativos:

$$T_c \text{ Exp.1} = 1,237 + 0,525 t \quad (12)$$

$$T_c \text{ Exp.2} = 0,219 t - 0,147 t^2 \quad (13)$$

Onde, t tempo. A Figura 11 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta taxa de crescimento da macrófita *P. stratiotes*, em função dos parâmetros concentração de cromo (VI) e tempo.

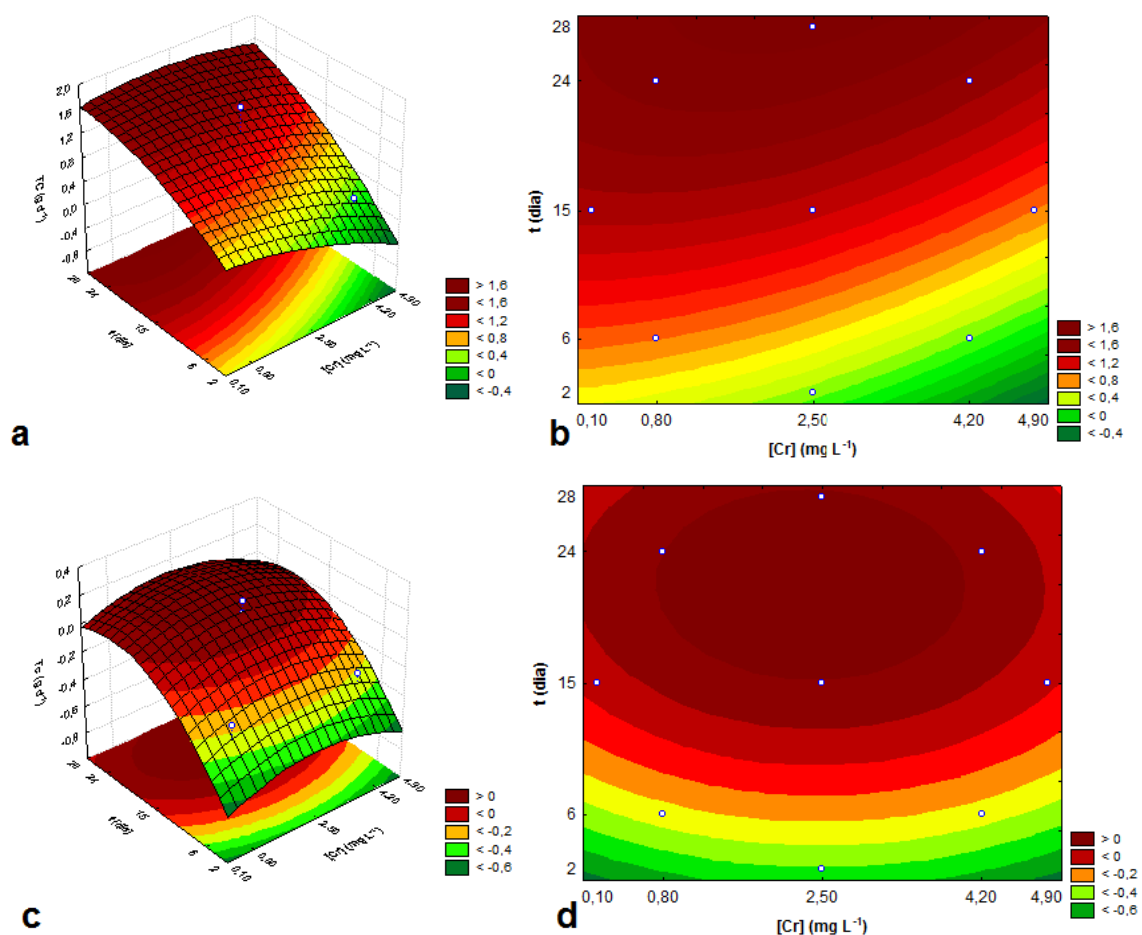


Figura 11 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para a taxa de crescimento da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1 e Exp.2, como respectivamente.

Semelhantemente ao observado em relação ao número de clones, a taxa de crescimento é dependente do fator tempo de experimento tanto no Exp.1 quanto no Exp.2, apresentando valores mais altos em concentrações

menores de cromo (VI). Os resultados de Tc reforçam os aspectos discutidos anteriormente para o teor de umidade, no Exp.2 ela foi susceptível no início devido a desinfecção, independente da concentração. Isso não ocorreu no Exp.1, onde a Tc no início foi mais afetada pelas concentrações mais elevadas.

5.2 CONCENTRAÇÕES DE CROMO (VI) NAS AMOSTRAS

Para a análise da influência do fator concentração de cromo remanescente e presente na solução de cultivo, raiz e folhas da macrófita *P. stratiotes* foi realizado um delineamento experimental composto completo 2², incluindo 4 pontos axiais e 5 repetições no ponto central totalizando 13 ensaios. As variáveis independentes estudadas foram concentração de cromo (VI) e tempo. A matriz do delineamento experimental Tabela 10 apresenta todos os resultados das concentrações de cromo nas raízes e folhas de *P. stratiotes*, bem como o cromo remanescente nas soluções.

De maneira geral, observa-se uma rápida taxa de remoção de cromo (VI) com poucos dias de contato, semelhante à pesquisa de Maine et al. (2004), onde em 48 horas obteve uma remoção de quase 80% de cromo em solução. De forma semelhante ao observado nesse trabalho, com mais dias de contato entre planta e solução do metal, essa taxa de remoção torna-se lenta, mas a planta continua a remover o metal da solução.

A maior absorção pela raiz em relação a parte aérea fica evidente, tanto para o Exp.1 quanto para o Exp.2, reforçada por vários trabalhos já realizados por Maine et al. (2001, 2004), Sinha et al. (2005, 2009) e Suñe et al. (2007).

Importante ressaltar que com o desenvolvimento de microalgas pode ter havido uma competitividade em relação ao substrato e na bioacumulação do íon cromo (VI) pelas microalgas e a *P. stratiotes* (EISLER, 2010; ABDEL-RAOUF; AL-HOMAIDAN; IBRAHEEM, 2012). Essa interferência das microalgas na bioacumulação do íon cromo (VI) pode ser apontada como causa pela qual não foi possível fechar o balanço de massa para o metal (metal restante na solução de cultivo + metal acumulado pela macrófita).

Tabela 10 - Matriz do delineamento experimental para o estudo de concentração de solução de cultivo, raiz e folha da macrófita *Pistia stratiotes*, mostrando as variáveis codificadas e reais e respostas

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Cr S (mg L ⁻¹)		Cr R (mg g ⁻¹)		Cr F (mg g ⁻¹)	
	[Cr]	Tempo	[Cr] (mg L ⁻¹)	t (dia)	Exp1	Exp2	Exp1	Exp2	Exp1	Exp2
1	-1,00	-1,00	0,80	6	0,170	0,753	0,284	0,436	0,011	0,063
2	-1,00	1,00	0,80	24	0,007	0,119	0,060	0,072	0,014	0,005
3	1,00	-1,00	4,20	6	2,731	3,477	5,228	3,744	0,114	0,206
4	1,00	1,00	4,20	24	0,272	0,439	0,265	6,551	0,018	0,224
5	-1,41	0,00	0,10	15	0,141	0,071	0,030	0,000	0,007	0,000
6	1,41	0,00	4,90	15	1,848	1,625	2,216	8,715	0,190	0,225
7	0,00	-1,41	2,50	2	2,025 ??	2,358	1,482	1,041	0,095	-0,013
8	0,00	1,41	2,50	28	0,437	0,166	1,068	0,242	0,056	0,003
9 (C)	0,00	0,00	2,50	15	0,487	0,133	0,418	5,390	0,019	0,064
10 (C)	0,00	0,00	2,50	15	0,142	0,126	0,652	2,355	0,021	0,067
11 (C)	0,00	0,00	2,50	15	0,320	0,136	0,689	2,106	0,000	0,086
12 (C)	0,00	0,00	2,50	15	0,193	0,134	0,346	4,140	0,030	0,040
13 (C)	0,00	0,00	2,50	15	0,080	0,171	0,748	3,969	0,022	0,038

Cr S: Concentração de cromo em solução remanescente; Cr R: Quantificação de cromo na raiz; Cr F: Quantificação de cromo na folha

Comparando os ensaios do Exp.1 e Exp.2 em relação a concentração de cromo na solução de cultivo, observa-se taxa de remoção rápida em tempos menores, mas com tempo de contato maior a planta continua a remoção de forma lenta obtendo assim, a continuidade da remoção do metal, tendo comportamento semelhante aos demais trabalhos citados acima. Essa rápida taxa de remoção fica evidente quando analisa-se os dados de acúmulo de cromo (VI) na raiz e folha, com maiores valores acumulados nos primeiros dias de contato e maior disponibilidade de íons cromo (VI) em solução.

Nas Tabelas 11 e 12 pode-se observar os valores da análise estatística para a variável de resposta cromo na solução de cultivo do Exp.1. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os fatores que foram significativos a este intervalo de confiança encontram-se em negrito.

Tabela 11 – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para a concentração de cromo remanescente na solução de cultivo da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,244	0,099	2,462	0,043356	0,244	0,099
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	1,311	0,157	8,348	0,000069	0,655	0,078
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,591	0,168	3,513	0,009821	0,296	0,084
Tempo (dia) (L)	-1,217	0,157	-7,752	0,000111	-0,608	0,078
Tempo (dia) (Q)	0,828	0,168	4,916	0,001722	0,414	0,084
[Cr] (L) x Tempo (L)	-1,148	0,222	-5,172	0,001292	-0,574	0,111

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$) em negrito

A concentração de cromo (VI) na solução de cultivo remanescente de *P. stratiotes* tanto no Exp.1 quanto no Exp.2 foi fortemente influenciado pelos fatores concentração de cromo (VI) e tempo lineares (L) e quadráticos (Q), bem como pela interação dos dois fatores. Logo, conclui-se que pequenas variações nestes fatores, alteram significativamente os níveis de respostas.

A Tabela 12 apresenta a análise de variância para a variável resposta do cromo na solução de cultivo dos ensaios com *P. stratiotes*, considerando-se o delineamento proposto no planejamento.

Tabela 12 - Análise de variância para a concentração de cromo remanescente na solução de cultivo da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	3,435	1	3,435	69,69610	0,000069
[Cr](Q)	0,608	1	0,608	12,34028	0,009821
Tempo (L)	2,961	1	2,961	60,09169	0,000111
Tempo (Q)	1,191	1	1,191	24,16513	0,001722
[Cr] (L) x Tempo (L)	1,318	1	1,318	26,74936	0,001292
Resíduo	0,345	7	0,049		
Total	9,664	12			

$R^2 = 0,9643$; $F_{\text{tab}, 5;7,0,05} = 3,97$

O modelo para concentração de cromo (VI) remanescente em solução de cultivo apresentou coeficiente de determinação R^2 0,9643 para Exp.1 e R^2 0,99227 (Apêndice I e J) para Exp.2, indicando que 96,43% e 99,23%, respectivamente da variabilidade dos dados podem ser explicadas pelos modelos propostos. A significância entre as médias é ainda comprovada pelo valor de F_{calc} , que neste caso foi muito superior ao valor tabelado para todos os fatores analisados, evidenciando a diferença significativa entre as médias dos tratamentos.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e os modelos quadráticos que representam a concentração de cromo remanescente são dados pelas equações (14) e (15) descrita somente pelos termos significativos:

$$\text{Cr S Exp.1} = 0,244 + 0,655 \text{ Cr} + 0,296 \text{ Cr}^2 - 0,608 \text{ t} + 0,414 \text{ t}^2 - 0,574 \text{ Cr t} \quad (14)$$

$$\text{Cr S Exp.2} = 0,655 \text{ Cr} + 0,341 \text{ Cr}^2 - 0,984 \text{ t} + 0,743 \text{ t}^2 - 0,601 \text{ Cr t} \quad (15)$$

Onde, Cr concentração de cromo (VI) e t tempo. A Figura 12 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta em função dos parâmetros: concentração de cromo e tempo.

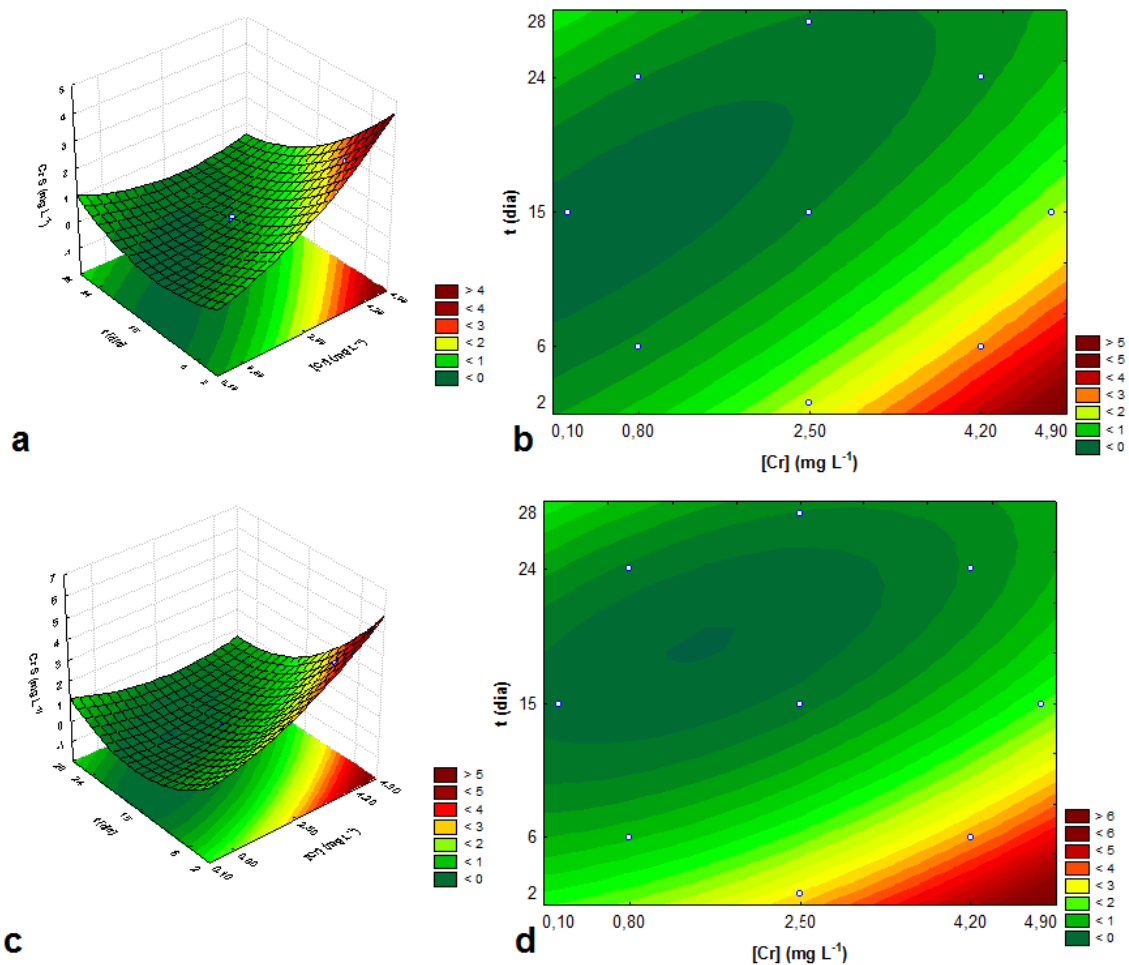


Figura 12 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para a concentração de cromo remanescente em solução de cultivo da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1 e Exp.2, respectivamente.

Analisando a Figura 12 pode-se observar a forte influência da concentração elevada em períodos de tempos menores, tanto no Exp.1 quanto no Exp.2. As maiores taxas de remoção foram nas seguintes condições: concentrações mais elevadas de cromo em tempos menores de cultivo.

O acúmulo de cromo (VI) na raiz de *P. stratiotes*, no Exp.1 foi influenciada pelos fatores lineares concentração de cromo e tempo (L) e pela interação concentração e tempo (L). No Exp.2 os fatores significativos nas respostas foram a concentração de cromo (L) e o tempo (Q). O modelo para concentração de cromo (VI) na raiz de *P. stratiotes* foi significativo e apresentou coeficiente de determinação R^2 0,85376 (Exp.1) e R^2 0,89072 (Exp. 2) (Apêndices K a N), indicando 85,38% e 89,07% da variabilidade dos dados podem ser explicadas pelos modelos propostos.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e os modelos linear e quadrático que representam o a concentração de cromo nas raízes de *P. stratiotes* são dados pelas equações (16) e (17) descritas somente pelos termos significativos:

$$\text{Cr R Exp.1} = 1,030\text{Cr} - 0,722t - 1,185 \text{Cr } t \quad (16)$$

$$\text{Cr R Exp.2} = 3,592 + 2,765\text{Cr} - 1,425 t^2 \quad (17)$$

Onde, Cr concentração de cromo (VI) e t tempo. A Figura 13 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para o teor de cromo nas raízes de *P. stratiotes*, em função dos parâmetros: concentração de cromo e tempo.

No Exp.1 observa-se a forte influência de concentrações mais elevadas de cromo em períodos curtos nos resultados de acúmulo de cromo (VI) pela raiz de *P. stratiotes*. No Exp.2 no intervalo de tempo de 6 a 28 dias com concentrações elevadas para os resultados de melhor significância. Essa diferença entre os dois experimentos deve-se ao fato da realização da desinfecção no Exp.2 onde as macrófitas ficaram mais sensíveis as condições do tratamento.

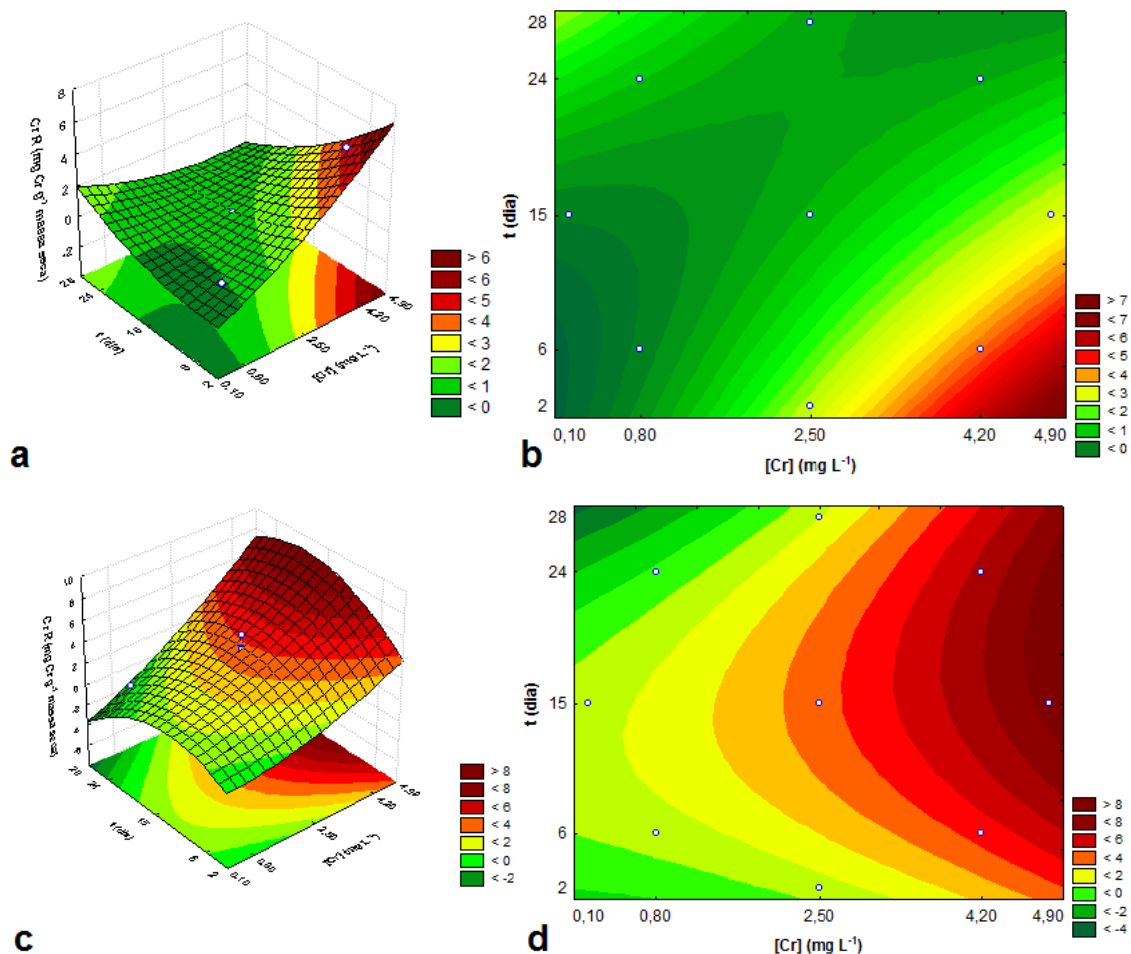


Figura 13 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) para o acúmulo de cromo na raiz da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1 e Exp.2, respectivamente.

O acúmulo de cromo (VI) em folhas de *P. stratiotes*, foi influenciada apenas pelo fator linear (L) concentração de cromo no Exp.1 e pelo fator linear (L) e quadrático (Q) da concentração de cromo no Exp.2. Sendo assim, o acúmulo de cromo (VI) em folhas da macrófita é influenciado pelo fator concentração.

O modelo para acúmulo de cromo (VI) na folha de *P. stratiotes* foi significativo e apresentou coeficiente de determinação R^2 0,77868 para o Exp.1 (Apêndices O e P), indicando que 77,87% da variabilidade dos dados e R^2 0,85462 para o Exp.2 (Apêndices Q e R) indicando 85,46% de significância.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e os modelos linear e quadrático que representam os teores de cromo nas folhas de *P. stratiotes* são dados pelas equações (18) e (19) descrita somente pelos termos significativos:

$$\text{Cr F Exp.1} = 0,046 \text{ Cr} \quad (18)$$

$$\text{Cr F Exp.2} = 0,059 + 0,087 \text{ Cr} + 0,042 \text{ Cr}^2 \quad (19)$$

Onde, Cr concentração de cromo (VI). A Figura 14 gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta em função dos parâmetros: concentração de cromo e tempo.

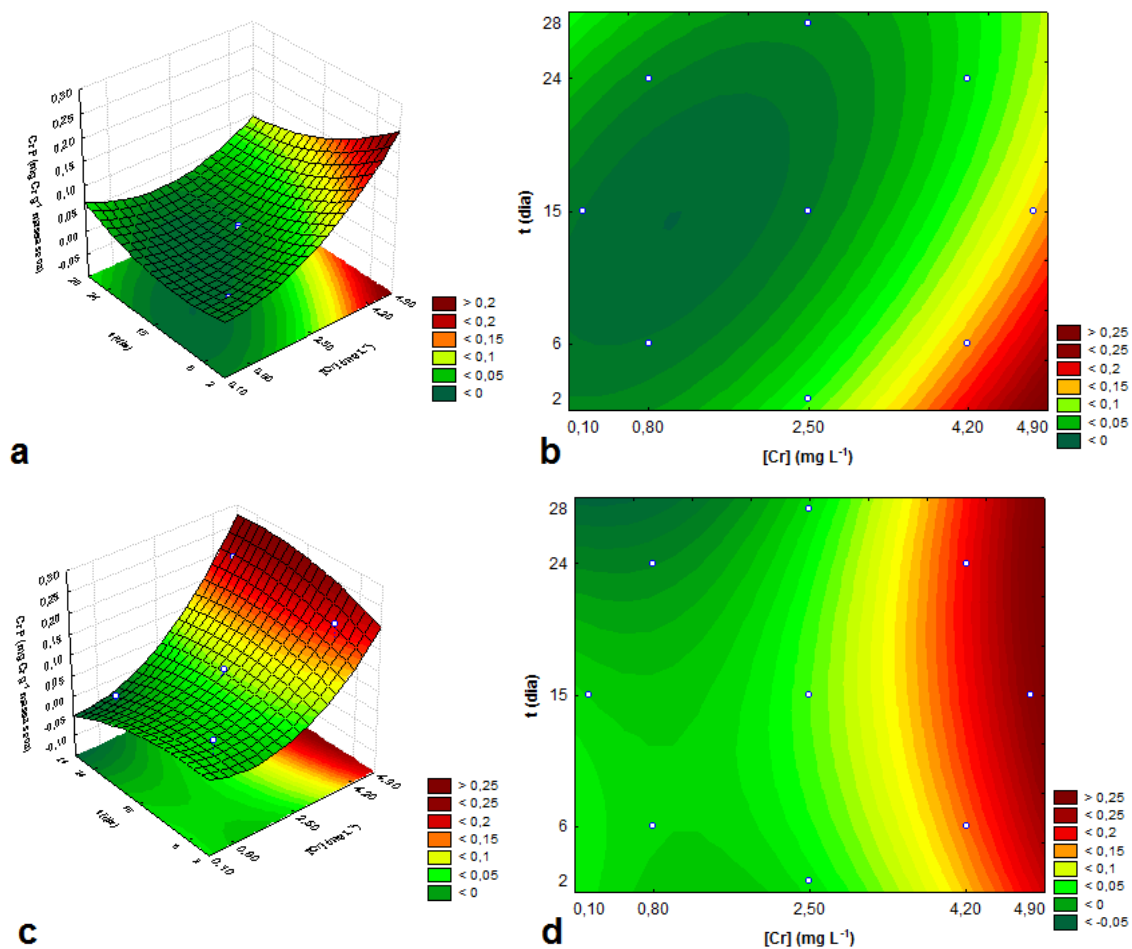


Figura 14 - Gráfico de superfície (a) e (c) e curva de contorno (b) e (d) o acúmulo de cromo na folha da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1 e Exp.2, respectivamente.

Observa-se, por fim, que o acúmulo nas folhas das macrófitas foi maior quando a mesma ficou exposta a soluções de concentrações mais elevadas de

cromo (VI) tanto para o Exp.1 quanto para o Exp.2, sendo que o Exp.2 mais sensível ao tratamento devido ao estresse inicial causado pela desinfecção. Tais resultados reforçam que o acúmulo de metal na folha ocorre somente por adsorção por contato direto da folha com a solução de cultivo, acreditando não haver translocação do metal da raiz para a folha.

5.3 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA

Para o estudo da influência das variáveis de fluorescência da macrófita *P. striatotes* foi realizado um delineamento experimental composto completo 2², incluindo 4 pontos axiais e 5 repetições no ponto central totalizando 13 ensaios. As variáveis independentes estudadas foram concentração de cromo (VI) e tempo. A matriz do delineamento experimental (Tabela 13) apresenta os tratamentos utilizados para os parâmetros de fluorescência.

Tabela 13 - Matriz do delineamento experimental para o estudo de parâmetros de atividade fisiológica da *Pistia striatotes*, mostrando as variáveis codificadas e reais e respostas

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Respostas							
	t (dia)	[Cr] (mg L ⁻¹)	t (dia)	[Cr] (mg L ⁻¹)	F ₀	F _m	F _v	F _v /F _m	Y(II)	ETR	q _P	
1	-1,00	-1,00	2	0,80	0,961	4,373	3,412	0,7802	0,447	30,4	0,812	
2	-1,00	1,00	2	4,20	1,034	4,437	3,403	0,7670	0,419	32,9	0,810	
3	1,00	-1,00	10	0,80	1,004	4,547	3,543	0,7792	0,384	32,1	0,736	
4	1,00	1,00	10	4,20	1,092	4,656	3,564	0,7655	0,367	30,7	0,761	
5	-1,41	0,00	0	2,50	1,202	3,896	2,694	0,6915	0,380	40,5	0,776	
6	1,41	0,00	12	2,50	1,018	4,330	3,312	0,7649	0,337	28,2	0,606	
7	0,00	-1,41	6	0,10	0,989	4,228	3,239	0,7661	0,524	43,8	0,818	
8	0,00	1,41	6	4,90	1,167	4,858	3,691	0,7598	0,490	40,9	0,800	
9 (C)	0,00	0,00	6	2,50	1,005	4,771	3,766	0,7894	0,524	43,8	0,832	
10 (C)	0,00	0,00	6	2,50	1,052	4,642	3,590	0,7734	0,478	40,0	0,801	
11 (C)	0,00	0,00	6	2,50	1,115	5,053	3,938	0,7793	0,459	38,4	0,816	
12 (C)	0,00	0,00	6	2,50	1,069	4,974	3,905	0,7851	0,491	41,0	0,811	
13 (C)	0,00	0,00	6	2,50	1,048	4,904	3,856	0,7863	0,441	36,8	0,763	

A partir dos valores anteriormente citados (Tabela 13) foi feita uma análise estatística, obtendo a estimativa dos efeitos dos fatores avaliados no processo bioacumulação de cromo (VI) avaliando atividade fotossintética da *P. stratiotes* através de parâmetros de fluorescência. Foi possível observar que o maior valor de fluorescência inicial foi no ponto de tempo zero, com valor de 1,202; para fluorescência máxima obteve-se o maior valor em um dos pontos centrais (5,053) e menor valor no ponto de tempo zero (3,896), por fim a razão de F_v/F_m apresentou maior valor em um dos pontos centrais (0,7894) e menor valor no ponto de tempo zero (0,6915).

Analisando pontos de tempos iguais e concentrações diferentes, ensaios 1-2, 3-4 e 7-8 pode-se observar que quando a concentração é maior, os parâmetros F_0 , F_v e F_m analisados apresentam maior valor. Já a análise das respostas $Y(II)$, ETR e q_p para os mesmos tempos observa-se que os maiores valores ocorreram para as menores concentrações, sendo que alguns ensaios diferem dessa lógica.

Para uma mesma concentração e tempo de contato diferentes, ensaios 5-6 observa-se a grande diferença no valor de transporte de elétrons, sendo 40,5 para o tempo inicial e 28,2 para o tempo final de 12 dias de experimento, evidenciando a interferência da presença do metal durante o tempo analisado.

Por se tratar de um experimento biológico, as respostas diferem até mesmo quando comparado os ensaios de ponto central, onde as condições analisadas são as mesmas. A fim de obter a significância real do tratamento, os dados serão analisados conforme o DCCR proposto.

A resposta não significativa para os parâmetros de fluorescência inicial pode ser justificada em relação ao pouco metal que foi absorvido pelas folhas, sendo mais uma evidencia que o mesmo fica adsorvido na superfície da folha e não é incorporado pela mesma.

A relação F_v/F_0 tem se mostrado mais sensível na avaliação de toxicidade e tem o mesmo significado que F_v/F_m . Em pesquisa desenvolvida por Appenroth et al. (2001) onde foi utilizado a macrófita *Spirodela polyrhiza* e solução de cromato, apresenta valores de F_0 , F_m e F_v semelhante aos obtidos nesse trabalho.

Já Paiva et al. (2009) trabalhou com aguapé *Eichhornia crassipes* e íons de cromo (III) e (VI) não observou diferença significativa de F_v/F_m , mas para

menores valores de F_0 enquanto F_m e F_v com 2 dias de contato mantiveram valores elevados. Porém, observou-se diferença significativa para F_v/F_0 e também para q_P (menor q_P para 10 mM de cromato com 2 dias). Os metais ao ligarem-se com o sítio ativo Rubisco tende a diminuir sua afinidade para CO_2 e isso irá afetar o processo fotossintético. A diminuição dos valores de F_m é resposta de problemas de ultraestrutura do cloroplasto o que acaba afetando a taxa de transporte de elétrons, comprovada pelas diferenças significativas observadas neste parâmetro.

Na Tabela 14 podem-se observar os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes, bem como o valor de p , para a variável de resposta F_0 da macrófita *P. stratiotes*. Na análise das estimativas dos efeitos foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os fatores que foram significativos a este intervalo de confiança encontram-se em negrito.

Tabela 14 – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para F_0 da macrófita *Pistia stratiotes*

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	1,0578	0,0311	34,0359	0,0000	1,0578	0,0311
Tempo (dia) (L)	-0,0398	0,0491	-0,8100	0,4446	-0,0199	0,0246
Tempo (dia) (Q)	0,0166	0,0527	0,3145	0,7623	0,0083	0,0263
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,1032	0,0491	2,0998	0,0739	0,0516	0,0246
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-0,0154	0,0527	-0,2927	0,7782	-0,0077	0,0263
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,0075	0,0695	0,1079	0,9171	0,0038	0,0347

Analisando os resultados dos efeitos de regressão, nenhum dos fatores utilizados no experimento apresentou diferença significativa na resposta de F_0 (fluorescência inicial), sendo somente a média significativa.

De acordo com Rodrigues e Lemma (2009), para verificar a qualidade do ajuste do modelo é necessário realizar Análise de Variância (ANOVA).

A Tabela 15 apresenta a análise de variância para a variável resposta F_0 da macrófita *P. stratiotes*, considerando-se o delineamento proposto no

planejamento, comprova o teste de efeitos de regressão onde não observa-se influência das variáveis no tratamento utilizado.

Tabela 15 - Análise de variância para F_0 da macrófita *Pistia stratiotes*

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F_{calc}	p-valor
Tempo (dia) (L)	0,003169	1	0,003169	0,656112	0,444595
Tempo (dia) (Q)	0,000478	1	0,000478	0,098932	0,762283
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,021293	1	0,021293	4,409001	0,073897
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,000414	1	0,000414	0,085680	0,778229
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,000056	1	0,000056	0,011647	0,917086
Resíduo	0,033806	7	0,004829		
Total	0,059350	12			

$R^2 = 0,43038$; $F_{\text{tab}, 5;7,0,05} = 3,97$

Nota-se através da Figura 15 que os pontos estão fora da área de significância, evidenciando que variáveis utilizadas no tratamento não apresentaram diferença na resposta do mesmo.

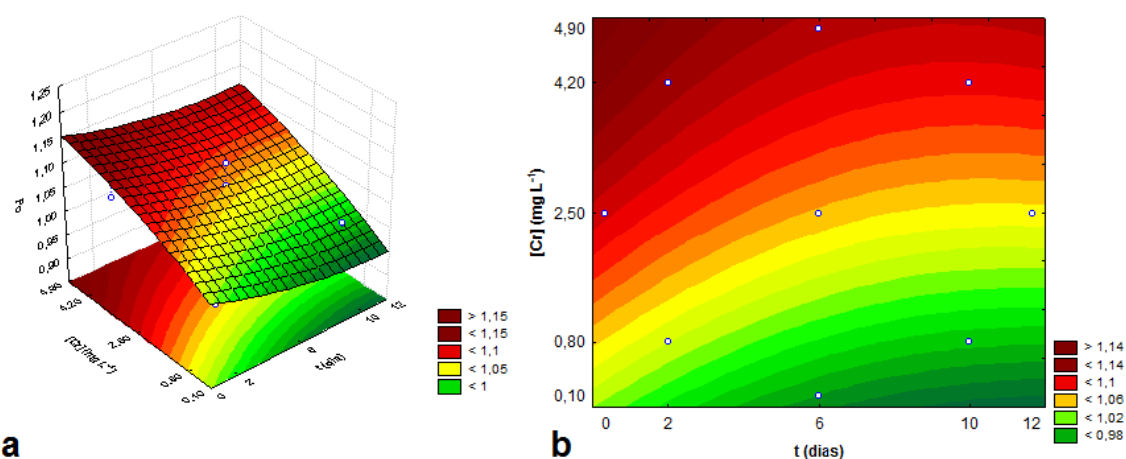


Figura 15 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para F_0 da macrófita *Pistia stratiotes*

Para a variável F_m , os resultados dos efeitos de regressão, juntamente com a média, somente o fator tempo (Q) apresentou diferença significativa na resposta de F_m (fluorescência máxima), sendo que o fator linear do tempo e a

concentração de cromo (VI), bem como a interação dos fatores não produziram diferença.

O modelo para F_m apresentou coeficiente de determinação significativo sendo o R^2 0,81944 (Apêndices S e T), indicando que 81,94% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto. A significância entre as médias é ainda comprovada pelo valor de F_{calc} , que neste caso foi superior ao valor tabelado para todos os fatores analisados, evidenciando a diferença significativa entre as médias dos tratamentos.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa F_m é dado pela equação (20) onde somente os termos significativos estão descritos.

$$F_m = 4,869 - 0,334 t^2 \quad (20)$$

Sendo t tempo em dias. A Figura 16 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável F_m de *P. stratiotes* em função dos parâmetros concentração de cromo (VI) e tempo.

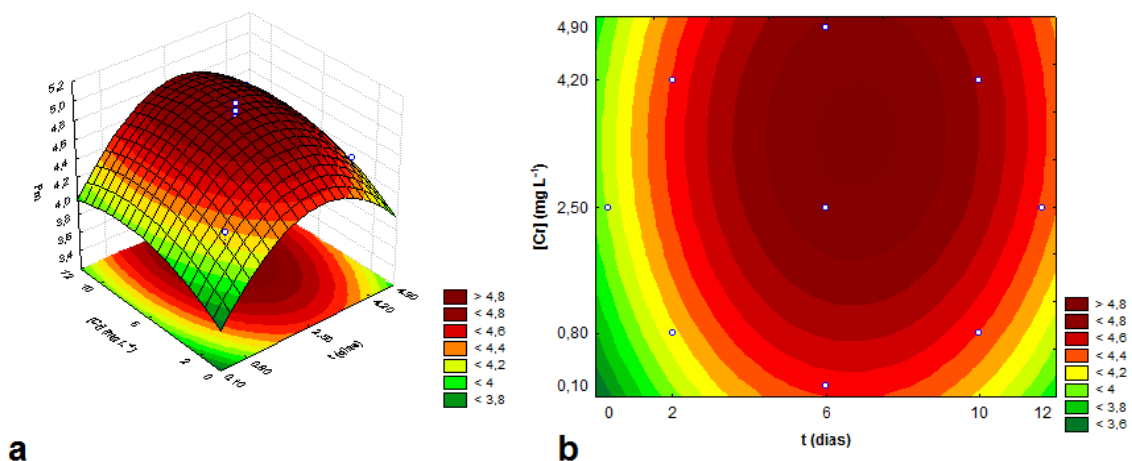


Figura 16 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para F_m da macrófita *Pistia stratiotes*

Através da Figura 16, observa-se a forte influência das respostas para valores com concentração e tempo no ponto central, apresentando uma área gráfica ampla.

Analisando os resultados para a resposta F_v , a mesma é semelhante a F_m , onde juntamente com a média somente o fator tempo (Q) apresentou diferença significativa na resposta de F_v (fluorescência variável), sendo que o fator linear do tempo e a concentração de cromo (VI), bem como a interação dos fatores não produziram diferença.

O modelo para F_v apresentou coeficiente de determinação significativo sendo o R^2 0,78627 (Apêndices U e V), indicando que 78,63% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto. A significância entre as médias é ainda comprovada pelo valor de F_{calc} , que neste caso foi superior ao valor tabelado para todos os fatores analisados, evidenciando a diferença significativa entre as médias dos tratamentos.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa F_v é dado pela equação (21)

$$F_v = 3,811 - 0,342 t^2 \quad (21)$$

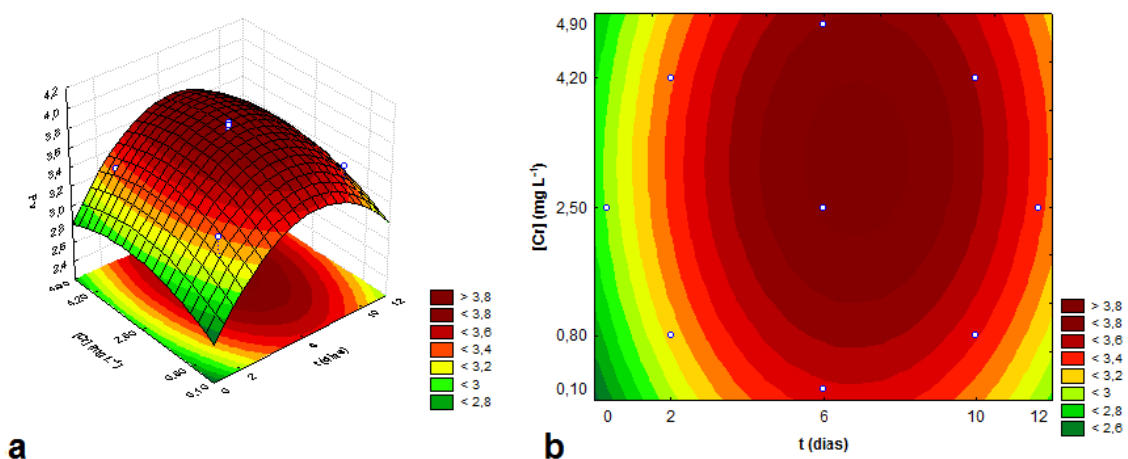


Figura 17 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para variável resposta F_v da macrófita *Pistia stratiotes*

Através da Figura 17, nota-se a forte influência das respostas para valores com concentração e tempo no ponto central. Como a variável F_v está diretamente relacionada a F_m , os gráficos obtidos são muito semelhantes ao da Figura 16, pois as respostas são dependentes.

Para a resposta F_v/F_m , tem-se baixa significância, pois o efeito de F_0 diretamente relacionada a esta resposta, onde juntamente com a média somente o fator tempo (Q) apresentou diferença significativa na resposta, sendo que o fator linear do tempo e a concentração de cromo (VI), bem como a interação dos fatores não produziram diferença.

O modelo para F_v/F_m apresentou coeficiente de determinação razoavelmente significativo sendo o R^2 0,58185 (Apêndices X e W), indicando que 58,19% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto. A significância entre as médias é ainda comprovada pelo valor de F_{calc} , que neste caso foi superior ao valor tabelado para todos os fatores analisados, evidenciando a diferença significativa entre as médias dos tratamentos.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa F_v/F_m é dado pela equação (22):

$$\frac{F_v}{F_m} = 0,783 - 0,020 t^2 \quad (22)$$

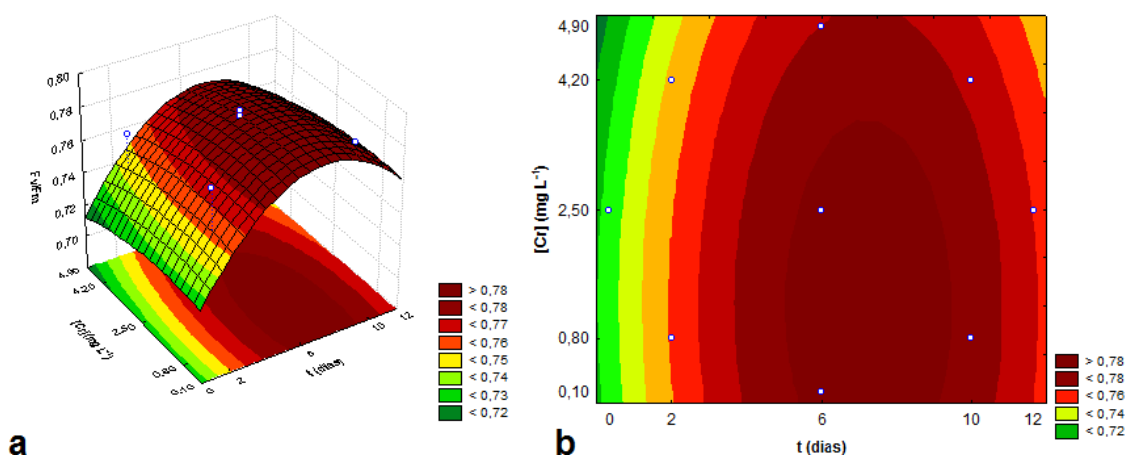


Figura 18 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para F_v/F_m da macrófita *Pistia stratiotes*

Por meio da Figura 18, a influência das respostas para valores com tempo no intervalo de 2 a 10 dias, independente da concentração.

Para a resposta de rendimento fotoquímico, Y(II), apresenta média dos efeitos significativa, sendo que somente o fator tempo (Q) apresentou diferença significativa na resposta, tanto o fator linear do tempo e a concentração de cromo (VI), bem como a interação dos fatores não produziram diferença.

O modelo para Y(II) apresentou coeficiente de determinação significativo sendo o R^2 0,86396 (Apêndices Y e Z), indicando que 86,40% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa Y(II) é dado pela equação (23):

$$Y(II)=0,479-0,067 t^2 \quad (23)$$

Onde t é tempo em dias. A Figura 19 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta Y(II) da macrófita *P. stratiotes*, em função dos parâmetros concentração de cromo (VI) e tempo.

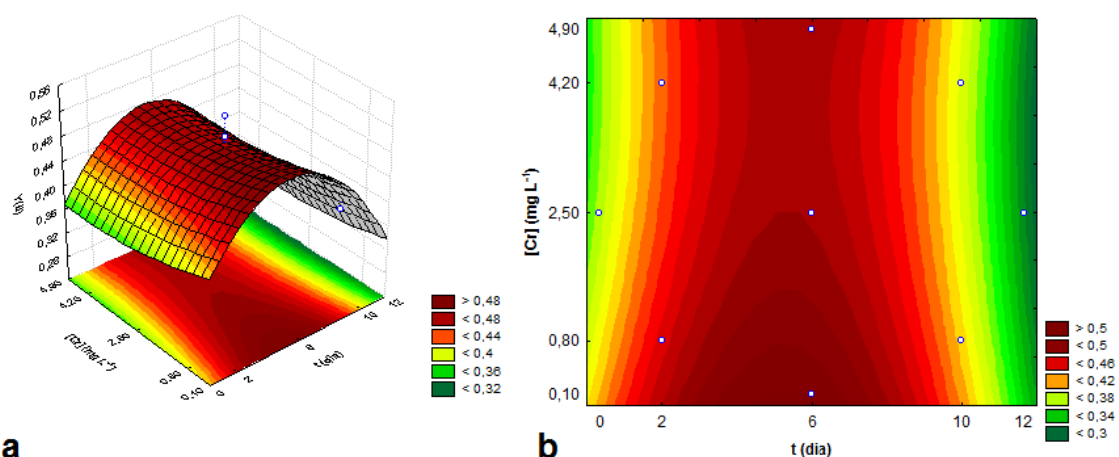


Figura 19 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para Y(II) da macrófita *Pistia stratiotes*

Por meio da Figura 19 acima ficou bem evidenciado que no período de tempo no intervalo de 2 a 10 dias a maior eficiência da macrófita variando pouco na faixa de concentração utilizada, sendo que o ponto de maior significância foi no tempo de 6 dias com concentração inferior a 2,5 mg L⁻¹.

Seguindo o mesmo padrão de resposta do Y(II), observa-se que a taxa de transporte de elétrons é dependente do fator de tempo (Q), sendo que a concentração de cromo (VI) não irá apresentar significância no resultado do tratamento.

O modelo para ETR apresentou coeficiente de determinação levemente significativo sendo o R² 0,53927 (Apêndices AA e BB), indicando que 53,93% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa ETR é dado pela equação (24):

$$\text{ETR} = 40,000 - 4,531 t^2 \quad (24)$$

Onde t é tempo em dias. A Figura 20 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta ETR da macrófita *Pistia stratiotes*, em função dos parâmetros concentração de cromo (VI) e tempo.

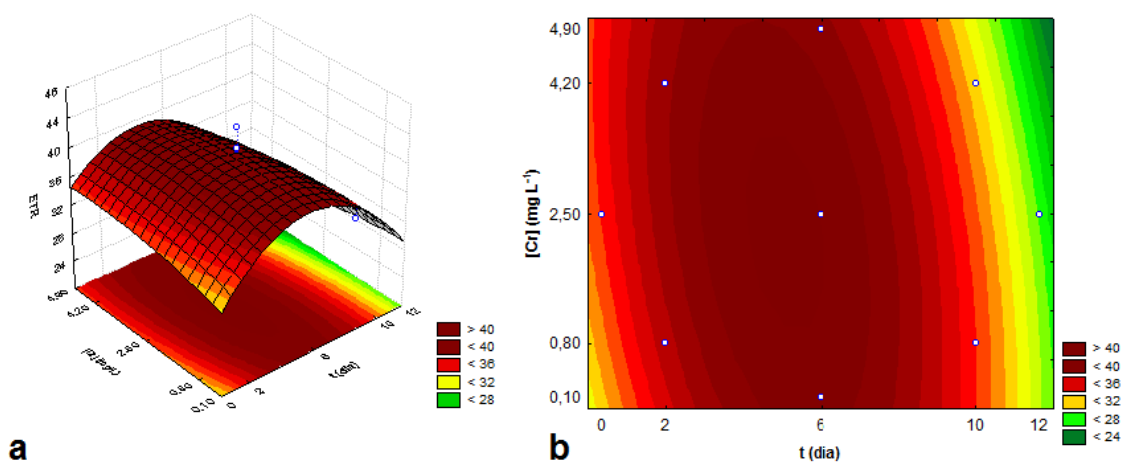


Figura 20 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para variável resposta ETR da macrófita *Pistia stratiotes*

Para a taxa de transporte de elétrons, no ponto central de tempo 6 dias, observa-se a maior significância dos resultados, sendo que a concentração não foi o parâmetro que influenciou o resultado.

Por fim a última variável analisada que apresentou significância foi q_P , sendo que o comportamento foi semelhante ao de $Y(II)$ e ETR, apresentando a média e o fator tempo (L e Q) significativos na resposta, sendo que a concentração de cromo (VI), bem como a interação dos fatores não produziram diferença.

O modelo para q_P apresentou coeficiente de determinação significativo sendo o R^2 0,73932 (Apêndices CC e DD), indicando que 73,93% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto.

Os dados obtidos foram analisados por regressão múltipla e o modelo quadrático que representa q_P é dado pela equação (25):

$$q_P = 0,805 - 0,046 t - 0,049 t^2 \quad (25)$$

Onde t é tempo em dias. A Figura 21 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável resposta q_P da macrófita *P. stratiotes*, em função dos parâmetros concentração de cromo (VI) e tempo.

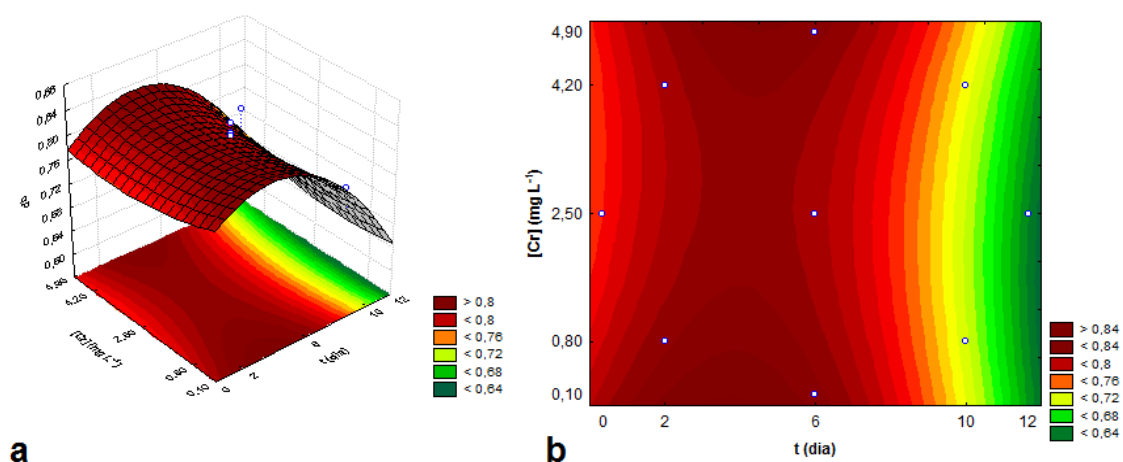


Figura 21 - Gráfico de superfície (a) e curva de contorno (b) para variável resposta q_P da macrófita *Pistia stratiotes*

Por fim a dissipação fotoquímica apresentou maior significância em relação ao tempo, faixa de 2 a 6 dias, sendo que a concentração foi independente na resposta de forma semelhante ao observado para ETR.

5.4 CINÉTICA

Após a análise estatística da influência das variáveis independentes na capacidade de absorção do íon cromo (VI) foi definido as variáveis de: concentração de solução com valor $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de contato de 28 dias.

Na Tabela 16, são apresentadas as concentrações de solução de cultivo ($C(t)$), a biomassa ($m(t)$) e a quantidade de metal por massa de planta ($q(t)$), analisou-se o comportamento cinético da quantidade de metal presente na solução de cultivo e na planta ao longo do tempo empregando diferentes modelos cinéticos, modelo de Langmuir Reversível, Langmuir Irreversível, Modelo de Pseudo-primeira Ordem e modelo de Pseudo-segunda Ordem.

Tabela 16 - Concentrações de cromo (VI) ao longo do experimento

t (dia)	C(t) (mg L ⁻¹)	m(t) (g)	q(t) (mg g ⁻¹)
1	0,764 ± 0,030	6,675 ± 0,688	0,368 ± 0,072
2	0,514 ± 0,088	7,024 ± 0,491	0,514 ± 0,072
4	0,208 ± 0,040	7,680 ± 1,127	0,703 ± 0,107
13	0,037 ± 0,004	16,375 ± 2,229	0,339 ± 0,150
20	0,040 ± 0,029	10,547 ± 1,152	0,201 ± 0,032
28	0,025 ± 0,011	35,128 ± 4,413	0,274 ± 0,173

Durante o experimento cinético, foram observadas duas principais etapas no crescimento da biomassa da macrófita (Figura 22): a aclimação nos primeiros cinco dias e a partir do vigésimo segundo dia, o crescimento da planta e o surgimento de clones.

Importante ressaltar que com o desenvolvimento de algas pode ter havido uma competitividade em relação ao substrato e na bioacumulação do íon cromo pelas algas clorofíceas e a *P. stratiotes*.

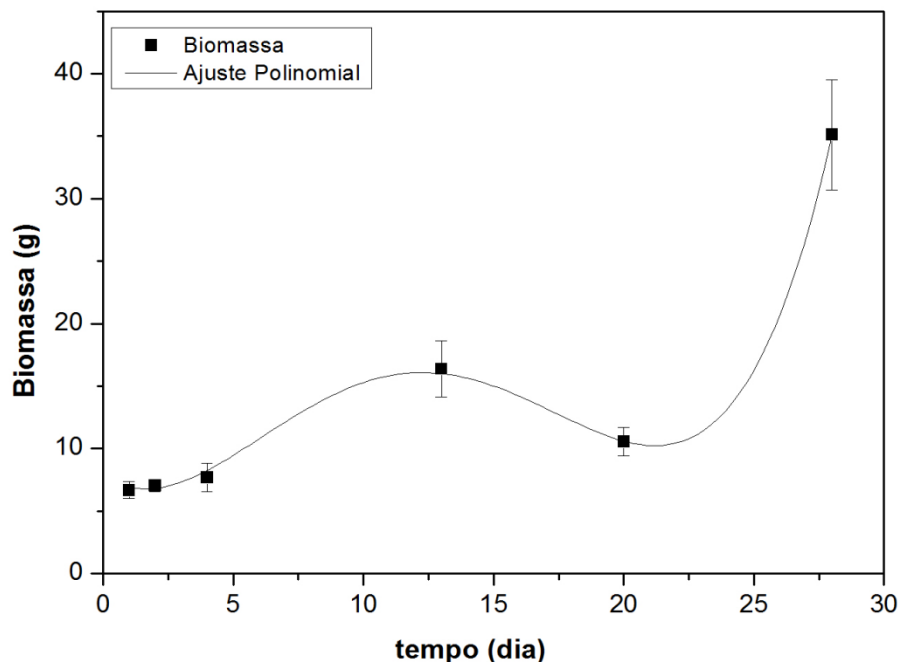


Figura 22 - Biomassa experimental ajustada ao polinômio de ordem 4

Esse comportamento da biomassa observado deve ser levado em consideração no estudo da remoção do cromo (VI) pela planta. Para isto foi ajustado à curva comportamental em um polinômio (R^2 0,95301), conforme Equação (26). Em que foi empregado um modelo empírico devido ao grande número de variáveis que estão envolvidos no crescimento da planta, dentre eles: luminosidade, concentração de nutrientes, temperatura, entre outros.

$$m(t)=7,832-1,397t+0,515t^2-0,038t^3+8,19 \cdot 10^{-4}t^4 \quad (26)$$

Sendo $m(t)$ massa da biomassa em g e t tempo em dias. A Figura 23 apresenta o monitoramento do íon cromo (VI) acumulado na parte aérea e radicular da planta.

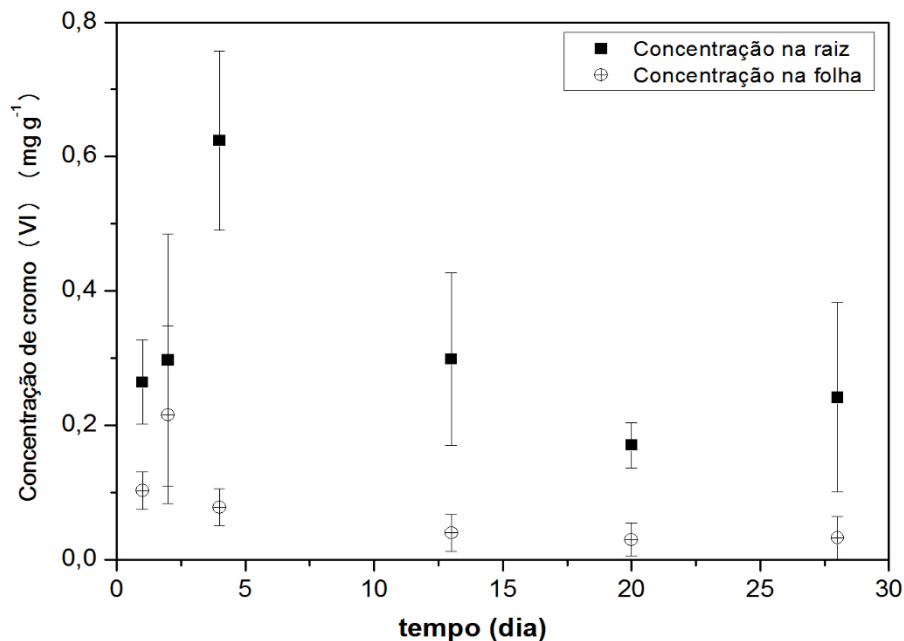


Figura 23 - Avaliação da concentração de cromo (VI) na raiz e folhas da macrófita *Pistia stratiotes* em função do tempo de cultivo

Observa-se na Figura 23, que no primeiro dia de cultivo retêm-se praticamente todo o metal pela macrófita sendo que a maior parte dele fica nas raízes quando comparada ao retido nas folhas (ODJEGBA; FASIDI, 2004). Após os primeiros cinco dias, pode-se observar o decaimento na concentração pois diretamente relacionada a isto tem-se o aumento da biomassa e o desenvolvimento de microalgas, que possivelmente está competindo com a macrófita no acúmulo tanto de nutrientes quanto do metal em solução.

Comportamentos semelhantes foram observados por Costa Júnior (2007) para os estudos da remoção do íon Pb (II) por macrófita *P. stratiotes*, o qual observou-se aclimatação no início do experimento e crescimento de biomassa a partir do 21º dia. Na avaliação da acumulação do íon, o estudo apresentou maior acúmulo nos primeiros dias seguido de estabilidade da concentração do íon na planta no decorrer do experimento.

Realizando os cálculos através das equações descritas na Subseção 3.6 tem-se os seguintes resultados apresentados na Tabelas 17 para Langmuir Reversível e Irreversível.

Os modelos de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem também foram estudados, porém não houve ajustes aos dados experimentais,

sendo os coeficientes de determinação (R^2) de 0,5845 e 0,5821, respectivamente.

Tabela 17 - Parâmetros cinéticos de remoção do cromo (VI) em *Pistia stratiotes* ao longo do tempo pelo modelo de Langmuir Reversível e Irreversível

Parâmetros cinéticos	Langmuir Reversível	Langmuir Irreversível
$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	0,260	0,578
K_a ($\text{L d}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	1,040	1,040
K_b (d^{-1})	-0,330	-
R^2	0,993	0,993

A cinética de bioacumulação, segundo o modelo de Langmuir reversível e irreversível, bem como os dados experimentais referentes a concentração do cromo (VI) na solução de cultivo são apresentados na Figura 24.

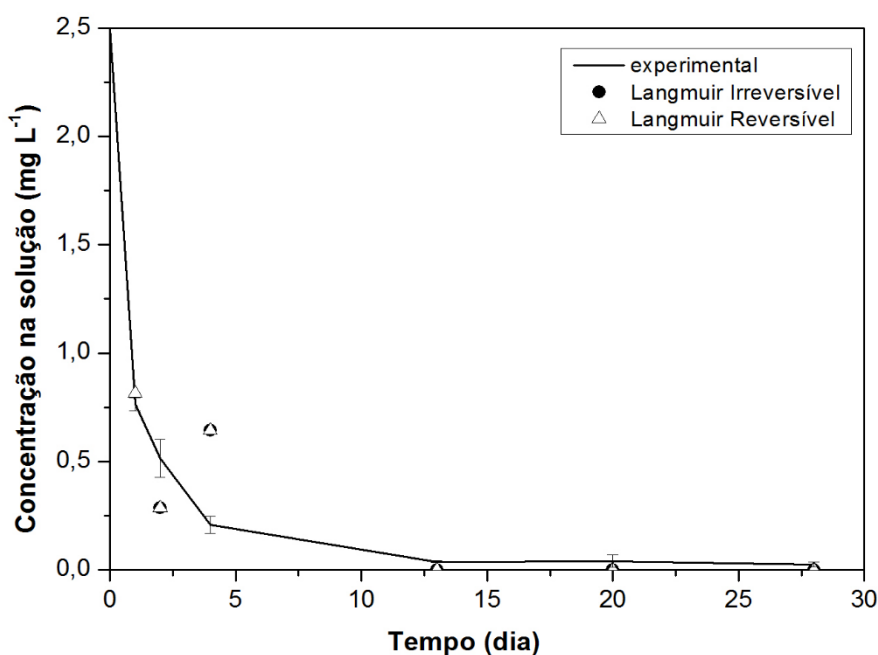


Figura 24 - Acúmulo de íons cromo (VI) na macrófita *Pistia stratiotes* ao longo do tempo pelo modelo de Langmuir Reversível, Irreversível e os dados experimentais

O tempo de equilíbrio para remoção de cromo (VI) foi estabelecido em 13 dias com porcentagem de remoção de 98,5% de cromo (VI) e a quantidade

acumulada na macrófita foi de $0,2332 \text{ mg g}^{-1}$, sendo a maior remoção no primeiro dia. Este resultado indica que existe um mecanismo rápido de bioissorção entre a solução e o sistema radicular da macrófita, enquanto que o processo de bioacumulação do íon é aparentemente mais lento.

De acordo com os ajustes matemáticos e o coeficiente de determinação para ambos os modelos irreversíveis e reversíveis, pode-se observar que há ajuste para ambos. A quantidade máxima de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita foi de $0,578 \text{ mg g}^{-1}$ para o modelo de Langmuir Irreversível, enquanto que os valores das constantes de velocidade otimizada (K_a) foram de $1,040 \text{ L d}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ para ambos os modelos cinéticos. Já a constante K_b de $-0,330 \text{ L d}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ indica a taxa de devolução do íon no meio de cultivo, podendo ser uma resposta do estresse da planta devido ao contato inicial e saturação da superfície de contato causada pelo metal. Essa taxa de devolução prevista pelo modelo não pode ser medida pelos dados experimentais, por meio da Figura 24 não se observa essa taxa de devolução, admite-se que a readsorção do íon pela macrófita foi de forma muito rápida.

Conforme estudos de Espinoza-Quiñones et al. (2009a), não existe um processo reversível ocorrendo no processo de bioissorção de cromo pela *P. stratiotes*. De forma contraditória aos estudos já realizados, obteve-se como melhor modelo Langmuir Reversível para descrever a cinética do íon cromo (VI) devido ao valor de $q_{\text{máx}}$ experimental $0,2332 \text{ mg g}^{-1}$ aproximar ao do modelo proposto. Assim, o modelo que melhor descreve a cinética do íon cromo (VI) pela macrófita aquática é o modelo de Langmuir Irreversível, em que não é admitida a devolução do íon a fase fluida.

Os modelos também foram testados para a macrófita, tanto Langmuir Reversível quanto Irreversível não obtiveram ajuste dos dados experimentais ao modelo com R^2 de $0,4538$ para ambos. Abaixo na Tabela 18 são exibidos os parâmetros cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda Ordem para a cinética aplicada a macrófita.

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos de remoção do íon cromo (VI) ao longo do tempo pelo modelo de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem

Parâmetros cinéticos	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	0,00045	0,07013
K_a (d ⁻¹)	-0,46100	-6,95589
R^2	0,68211	0,76025

A cinética de bioacumulação para a macrófita, segundo o modelo de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem, bem como os dados experimentais referentes a concentração do cromo (VI) são apresentados na Figura 25.

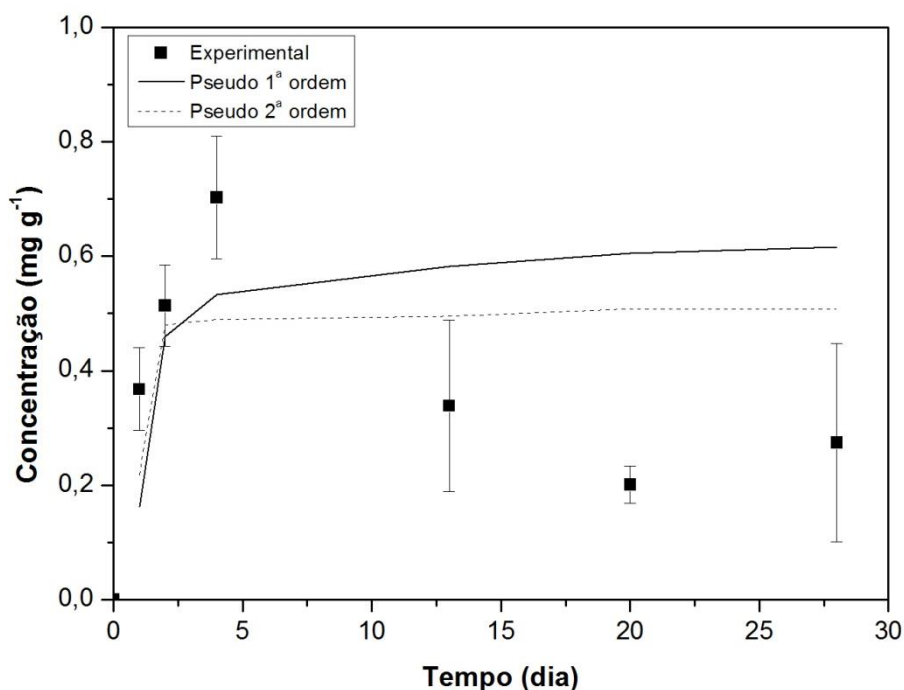


Figura 25 - Acúmulo de íons cromo (VI) na macrófita *Pistia stratiotes* ao longo do tempo pelo modelo de Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem e os dados experimentais

De acordo com os ajustes matemáticos e o coeficiente de determinação para os modelos de Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem, pode-se observar que há ajuste mais significativo para o segundo modelo. Sendo que a quantidade máxima de cromo (VI) acumulado por grama de macrófita foi de 0,07013 mg g⁻¹ para o modelo de Pseudo-segunda Ordem. Enquanto que,

os valores das constantes de velocidade otimizada (K_a) foram de -0,46100 e -6,95589 L d⁻¹ mg⁻¹ respectivamente.

O processo mais utilizado na remoção de íons é realizado com o uso de biomassa seca, havendo dessa forma poucos trabalhos de remoção de metais usando biomassa viva (LODEIRO et al., 2005). Neste estudo adotaram-se plantas vivas, que ao longo do tempo alteram sua biomassa e estão sujeitas às variáveis não controláveis, como é o caso da temperatura, incidência solar, efeito tóxico do metal, entre outros fatores, o que reforça a necessidade do ajuste da biomassa para a compreensão do processo, pois o crescimento de biomassa viva como uma função do tempo é um importante parâmetro dinâmico em modelos cinéticos biossorção a ser considerado (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009).

Com base nos dados experimentais observa-se que a maior parte da remoção dos íons de cromo (VI) ocorre no primeiro dia, sendo que essa remoção foi maior que 50% da concentração de cromo (VI) em solução, sugerindo um mecanismo de rápida adsorção pela planta. O contato das folhas com a solução é o principal fator da concentração de cromo (VI) na parte aérea (FRITIOFF; GREGER, 2006).

Em estudo semelhante utilizando microalgas, a cinética de biossorção apresentou dois modos distintos de adsorção: adsorção rápida seguida de adsorção não-linear lenta. Esta alteração no mecanismo de adsorção pode ser atribuída à capacidade do íon cromo hexavalente para formar múltiplas ligações iônicas na superfície da célula. No período inicial de adsorção, em que a superfície de contato entre os íons de metal e a massa celular é elevada e todos os locais de ligação estão disponíveis; assim os íons metálicos ligam-se rapidamente na superfície celular através da formação de ligações múltiplas. Dessa forma, os sítios são rapidamente esgotados. À medida que o processo continua, a concentração de íons metálicos diminui, o que por sua vez reduz significativamente a velocidade de colisão; ao mesmo tempo o número de locais de ligação disponíveis também diminui drasticamente, aumentando a resistência para o processo de adsorção (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2008).

Comparando os mais diversos trabalhos encontrados na literatura, pode-se observar uma discrepância dentre os vários estudos, pois cada tipo de biomassa (planta, fungo, bactéria, microalgas, entre outras) irá comportar-se de

maneira diferente para cada íon de metal em estudo, devido a especificidade da fisiologia de cada matriz analisada (REGIER et al., 2013).

De forma semelhante a Maine et al. (2001 e 2004) e Suñe et al. (2007), ressalta-se por fim, que no presente estudo ficou evidenciado a rápida adsorção do íon cromo (VI) no período inicial, obtendo ajuste em modelos de adsorção, mas a partir do 5º dia os dados não se ajustam mais aos modelos testados sendo que fica evidente o processo de bioacumulação.

6 CONCLUSÃO

A macrófita *Pistia stratiotes* sofre efeito do metal nos primeiros dias de contato, quanto maior a concentração maior o efeito negativo no desenvolvimento da macrófita. Após um período de aproximadamente 15 dias, pode-se observar boa adaptação ao contato do íon cromo (VI), sendo que a variável concentração não evidencia diferenças no desenvolvimento das plantas, tanto que as mesmas mesmo com a bioacumulação do metal crescem e se reproduzem, desprendendo novos clones.

A análise por espectroscopia de absorção atômica por chama mostrou-se eficiente na detecção das concentrações do metal cromo (VI) em estudo, não tendo necessidade de análise em forno grafite.

Os resultados de análise de atividade fisiológica e fotossintética da macrófita analisadas por meio de PAM apresentou dentro do DCCR valores significativos para a variável tempo, sendo que a concentração não apresentou diferença significativa nas respostas. Isso é forte evidencia que a macrófita somente adsorve o metal em solução, pois o fator concentração não apresenta influência no processo fotossintético.

Por meio dos parâmetros da cinética de remoção metal do cromo (VI) em todos os modelos testados foi observada que a taxa de remoção é rápida nos primeiros dias, confirmando que o principal mecanismo de remoção pelas macrófitas é a biossorção.

Dentre os modelos testados, para a solução de cultivo o modelo de Langmuir Reversível foi o que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais com R^2 de 0,993, já nos modelos aplicados para a planta o melhor ajuste foi no modelo de Pseudo-segunda Ordem com R^2 0,760, sendo que na planta os dados experimentais não apresentam um bom ajuste nos últimos dados.

A macrófita *P. stratiotes* pode ser considerada uma boa alternativa na remoção de metais por biossorção/bioacumulação sendo uma opção para tratamento de efluentes. A macrófita foi resistente e adaptou-se a faixa de concentração utilizada no presente estudo, sendo eficiente na remoção de metal presente na solução utilizada no cultivo das plantas, sendo que a maior

remoção ficou evidenciada nos primeiros dias de contato. Consequentemente, o uso da macrófita *P. stratiotes* em processo fitorremediativo deve ser considerado alternativo e viável, pelo menos em estágios intermediários ou finais visando a remoção complementar ou residual (baixas concentrações) de íons cromo (VI) em sistemas de tratamentos para águas residuárias.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAOUF, N.; AL-HOMAIDAN, A. A.; IBRAHEEM, I. B. M. Microalgae and wastewater treatment. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 19, n. 3, p. 257–275, 2012.

ABIGAIL. M, E. A.; SAMUEL, M. S.; CHIDAMBARAM, R. Hexavalent chromium biosorption studies using *Penicillium griseofulvum* MSR1 a novel isolate from tannery effluent site: Box–Behnken optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p. 156–164, 2014.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1-2, p. 36–59, 2011.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system : effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p. 285–294, 2001.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 869–881, 2013.

APPENROTH, K. J. et al. Multiple effects of chromate on the photosynthetic apparatus of *Spirodela polyrhiza* as probed by OJIP chlorophyll *a* fluorescence measurements. **Environmental Pollution**, v. 115, n. 1, p. 49–64, 2001.

BAKER, N. R.; ROSENQVIST, E. Applications of chlorophyll fluorescence can improve crop production strategies: an examination of future possibilities. **Journal of experimental botany**, v. 55, n. 403, p. 1607–21, 2004.

BARROS, MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE; FALABELLA SOUSA-AGUIAR, E. O Elemento Cromo e Suas Características. **Capítulo I**, n. lii, p. 3–7, 1991.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BAUMANN, H. A.; MORRISON, L.; STENGEL, D. B. Metal accumulation and toxicity measured by PAM-Chlorophyll fluorescence in seven species of marine macroalgae. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 4, p. 1063–1075, 2009.

BECQUER, T. et al. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. **Science of the Total Environment**, v. 301, n. 1-3, p. 251–261, 2003.

BLANCO, M. V.; CATTONI, D. I.; CARRIQUIRIBORDE, P.; GRIGERA, J. R.; CHARA, O. Kinetics of bioaccumulation of heavy metals in *Odontesthes bonariensis* is explained by a single and common mechanism. **Ecological Modelling**, v. 274, p. 50–56, 2014.

BORGMANN, U.; NORWOOD, W. P.; DIXON, D. G. Re-evaluation of metal bioaccumulation and chronic toxicity in *Hyalella azteca* using saturation curves and the biotic ligand model. **Environmental Pollution**, v. 131, n. 3, p. 469–484, 2004.

BRASIL.CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução N° 430, De 13 de Maio de 2011. p. 8, 2011.

CARDOSO, L. R.; MARTINS, D.; MORI, E. S.; TERRA, M. A. Variabilidade genética entre populações de *Pistia stratiotes*. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 23, n. 2, p. 181-185, abr. 2005.

CHEN, M. et al. Bioaccumulation and tolerance characteristics of a submerged plant (*Ceratophyllum demersum* L.) exposed to toxic metal lead. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 313–321, 2015.

CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. **Environment International**, v. 36, n. 3, p. 299–307, 2010.

COBBETT, C.; GOLDSBROUGH, P. Phytochelatins and Metallothioneins: Roles in Heavy Metal Detoxification and Homeostasis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 53, p.159-182, 2002.

COELHO, F. F.; DEBONI, L.; LOPES, F. S. Density-dependent reproductive and vegetative allocation in the aquatic plant *Pistia stratiotes* (Araceae). **Revista de Biologia Tropical**, v. 53, n. 3-4, p. 369–376, 2005.

COSTA JUNIOR, I. L. **Cinética de bioacumulação do íon Pb²⁺ na macrofita aquática *Pistia Stratiotes***. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

DAI, L.; CUI, L.; ZHOU, D.; HUANG, J.; YUAN, S. Resource recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater: Laboratory and pilot-scale investigation using fibrous weak anion exchanger. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 000, p. 1–8, 2015.

DE LIMA, P. C. G. **Estudo dos mecanismos de detoxificação e tolerância aos metais cromo e cobre em *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Pistia stratiotes* e o uso das macrófitas *Typha sp* e *Phragmites sp* na remoção de nutrientes em wetlands construídos**. 2010. 283 f. Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

EISLER, R. **Compendium of Trace Metals and Marine Biota**. [s.l.] Elsevier, 2010.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. et al. Chromium ions phytoaccumulation by three floating aquatic macrophytes from a nutrient medium. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 24, n. 12, p. 3063–3070, 2008.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. et al. Kinetics of Lead Bioaccumulation from a Hydroponic Medium by Aquatic Macrophytes *Pistia stratiotes*. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 203, n. 1-4, p. 29–37, 12 fev. 2009.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; THOMÉ, L. P.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D.E.G.; OLIVEIRA, A. P.; SZYMANSKI, N. Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 316–322, 2009.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, A. P.; TRIGUEROS, D.E.G. Influence of lead-doped hydroponic medium on the adsorption/bioaccumulation processes of lead and phosphorus in roots and leaves of the aquatic macrophyte *Eicchornia crassipes*. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 199–206, 2013.

ESTEVEES, F. D. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FAVAS, P. J. C. et al. Accumulation of uranium by aquatic plants in field conditions: Prospects for phytoremediation. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 993–1002, 2014.

FLOUTY, R.; ESTEPHANE, G. Bioaccumulation and biosorption of copper and lead by a unicellular algae *Chlamydomonas reinhardtii* in single and binary metal systems: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 106–114, 2012.

FRANKART, C.; EULLAFFROY, P.; VERNET, G. Comparative effects of four herbicides on non-photochemical fluorescence quenching in *Lemna minor*. **Environmental and Experimental Botany**, v. 49, n. 2, p. 159–168, 2003.

FRITIOFF, Å.; GREGER, M. Uptake and distribution of Zn, Cu, Cd, and Pb in an aquatic plant *Potamogeton natans*. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 220–227, 2006.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

GENTY, B.; BRIANTAIS, J.-M.; BAKER, N. R. The relationship between the quantum yield of photosynthetic electron transport and quenching of chlorophyll fluorescence. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 990, n. 1, p. 87–92, 1989.

GHOSH, R. **Principles of Bioseparations Engineering**. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006.

GOKHALE, S. V.; JYOTI, K. K.; LELE, S. S. Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis/Chlorella vulgaris* biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3600–3608, 2008.

GONZÁLEZ, C. I.; MAINE, M. A.; CAZENAVE, J.; HADAD, H. R.; BENAVIDES, M. P. Ni accumulation and its effects on physiological and biochemical parameters of *Eichhornia crassipes*. **Environmental and Experimental Botany**, v. 117, p. 20–27, 2015.

HERLORY, O.; BONZOM, J. M.; GILBIN, R. Sensitivity evaluation of the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* to uranium by pulse amplitude modulated (PAM) fluorometry. **Aquatic Toxicology**, v. 140-141, p. 288–294, 2013.

HOAGLAND, D. R. e ARNON, D. I. (1972). **The water-culture method for growing plants without soil**. California Agricultural Experiment Station, p. 1-27.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ - IAPAR. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1865>>. Acesso em: 11 janeiro. 2016

JABASINGH, S. A.; LALITH, D.; GARRE, P. Sorption of chromium (VI) from electroplating effluent onto chitin immobilized *Mucor racemosus* sorbent (CIMRS) impregnated in rotating disk contactor blades. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 79–92, 2014.

JUNEAU, P.; DEWEZ, D.; MATSUI, S.; KIM, S. G.; POPOVIC, R. Evaluation of different algal species sensitivity to mercury and metolachlor by PAM-fluorometry. **Chemosphere**, v. 45, n. 4-5, p. 589–598, 2001.

KADUKOVÁ, J.; VIRČÍKOVÁ, E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. **Environment International**, v. 31, n. 2, p. 227–232, 2005.

KAMAKURA, N.; INUI, T.; KITANO, M.; NAKAMURA, T. Determination of Chromium(III), Chromium(VI), and Chromium(III) acetylacetonate in water by ion-exchange disk extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 93, p. 28–33, 2014.

KAMAL, M.; GHALYA, A. E.; MAHMOUDA, N.; COTE R. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. **Environment International**, v. 29, n. 8, p. 1029–1039, 2004.

KHAN, S.; AHMAD, I.; SHAH, M. T.; REHMAN, S.; KHALIQ, A. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3451–3457, 2009.

KIDD, P. et al. Trace element behaviour at the root-soil interface: Implications in phytoremediation. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, n. 1, p. 243–259, 2009.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3876–3886, 2001.

KOVACIK, J. et al. Chromium speciation and biochemical changes vary in relation to plant ploidy. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 145, p. 70–78, 2015.

LIANG, P.; SANG, H. Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1115–1119, 2008.

LODEIRO, P. et al. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 16, p. 1796–1803, 2005

LORENZI, H. **Plantas daninhas do Brasil: terrestre, aquáticas, Parasitas, tóxicas e medicinais**. Nova Odessa, 1982.

LOURENÇO, S. **Cultivo de microalgas Marinhas - Princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2006.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; TAN, K. K. Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. **Bioresource Technology**, v. 52, n. 1, p. 79–83, 1995.

MAINE, M. A.; DUARTE, M. V.; SUÑÉ, N. L. Cadmium uptake by floating macrophytes. **Water Research**, v. 35, n. 11, p. 2629–2634, 2001.

MAINE, M. A.; SUÑÉ, N. L.; LAGGER, S. C. Chromium bioaccumulation: Comparison of the capacity of two floating aquatic macrophytes. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1494–1501, 2004.

MARQUES, M. C.; DO NASCIMENTO, C. W. A. Analysis of chlorophyll fluorescence spectra for the monitoring of Cd toxicity in a bio-energy crop (*Jatropha curcas*). **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 127, p. 88–93, 2013.

MAXWELL, K.; JOHNSON, G. N. Chlorophyll fluorescence--a practical guide. **Journal of experimental botany**, v. 51, n. 345, p. 659–668, 2000.

MESSIAS, M. et al. Eficiência fotoquímica de gramíneas forrageiras tropicais submetidas à deficiência hídrica. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, n. 1, p. 67–74, 2006.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A. F. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). **Chemosphere**, v. 57, n. 8, p. 997–1005, 2004.

MISHRA, R. R. et al. Optimization and characterization of chromium(VI) reduction in saline condition by moderately halophilic *Vigribacillus sp.* isolated from mangrove soil of Bhitarkanika, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 219–226, 2012.

MUFARREGE, M. M.; HADAD, H. R.; MAINE, M. A. Response of *Pistia stratiotes* to heavy metals (Cr, Ni, and Zn) and phosphorous. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 58, n. 1, p. 53–61, jan. 2010.

MUFARREGE, M. M.; HADAD, H. R.; DI LUCA, G. A.; MAINE, M. A. Metal dynamics and tolerance of *Typha domingensis* exposed to high concentrations of Cr, Ni and Zn. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 105, n. 1, p. 90–96, 2014.

ODJEGBA, V. J.; FASIDI, I. O. Accumulation of trace elements by *Pistia stratiotes*: Implications for phytoremediation. **Ecotoxicology**, v. 13, n. 7, p. 637–646, 2004.

OLGUÍN, E. J.; SÁNCHEZ-GALVÁN, G. Heavy metal removal in phytofiltration and phycoremediation: The need to differentiate between bioadsorption and bioaccumulation. **New Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 3–8, 2012.

OLIVEIRA, D. M. DE et al. **Fitorremediação: o estado da arte**. Série Tecnologia Ambiental. CETEM / MCT. 2006.

PAIVA, L. B. et al. Ecophysiological responses of water hyacinth exposed to Cr³⁺ and Cr⁶⁺. **Environmental and Experimental Botany**, v. 65, n. 2-3, p. 403–409, 2009.

PARANÁ. Conselho Estadual de Meio Ambiente - CEMA. Resolução N° 070, De 11 de Agosto de 2009. p. 15, 2009.

PEREIRA, M.; BARTOLOMÉ, M. C.; SÁNCHEZ-FORTÚN, S. Bioadsorption and bioaccumulation of chromium trivalent in Cr(III)-tolerant microalgae: A mechanisms for chromium resistance. **Chemosphere**, v. 93, n. 6, p. 1057–1063, 2013.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual review of plant biology**, v. 56, p. 15–39, 2005.

PIRES, F.R., SOUZA, C.M., SILVA, A.A., PROCÓPIO, S.O. E FERREIRA, L. R. Fitorremediação de Solos Contaminados com Herbicidas. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 335–341, 2003.

PRASAD, M. N. V; DE OLIVEIRA FREITAS, H. M. Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting forphytoremediation technology. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 3, p. 110–146, 2003.

PROGRAMA DE BIODIVERSIDADE (PROBIO). Disponível em: <http://www.ufscar.br/~probio/perfil_m.jpg>. Acesso em: 28 maio. 2015.

RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H. Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes. **Chemosphere**, v. 83, n. 5, p. 633–646, 2011.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**, v. 180, n. 2, p. 169–181, 2011.

RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 2a. Ed. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

REGIER, N. et al. Mercury bioaccumulation in the aquatic plant *Elodea nuttallii* in the field and in microcosm: Accumulation in shoots from the water might involve copper transporters. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 595–602, 2013.

SCHMITT, D.; MULLER, A.; CSOGOR, Z.; FRIMMEL, F. H.; POSTEN, C. The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 779–785, 2001.

SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H.; AVUDAINAYAGAM, S. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, n. 5, p. 739–753, 2005.

SHARMA, S.; ADHOLEYA, A. Detoxification and accumulation of chromium from tannery effluent and spent chrome effluent by *Paecilomyces lilacinus* fungi. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, n. 2, p. 309–317, 2011.

SINHA, S.; SAXENA, R.; SINGH, S. Chromium induced lipid peroxidation in the plants of *Pistia stratiotes* L.: role of antioxidants and antioxidant enzymes. **Chemosphere**, v. 58, n. 5, p. 595–604, fev. 2005.

SINHA, S. et al. Role of antioxidants in Cr tolerance of three crop plants: Metal accumulation in seeds. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 4, p. 1111–1121, 2009.

SKINNER, K.; WRIGHT, N.; PORTER-GOFF, E. Mercury uptake and accumulation by four species of aquatic plants. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 1, p. 234–237, 2007.

SUNDARAMOORTHY, P.; CHIDAMBARAM, A.; GANESH, K. S.; UNNIKANNAN, P.; BASKARAN, L. Chromium stress in paddy: (i) Nutrient status of paddy under chromium stress; (ii) Phytoremediation of chromium by aquatic and terrestrial weeds. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 333, n. 8, p. 597–607, 2010.

SUÑE, N. et al. Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 2, p. 467–473, 2007.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2008. p.819.

THE WEEDS SOCIETY OF WESTERN AUSTRALIA INC. Disponível em: <http://wswa.org.au/western_weeds/alstoemeia_araceae.htm>. Acesso em 29. Abr. 2015.

THOMAZ, S.M; BINI, L. M. **Ecologia e Manejo de macrófitas aquáticas**. Maringá: EDUEM, 2003.

VASCONCELOS RIBEIRO, R. et al. Environmental effects on photosynthetic capacity of bean genotypes. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 39, n. 1, p. 615–623, 2004.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. D. C. Algae: From aquatic environment economy to bioremediation and analytical chemistry. **Quimica Nova**, v. 27, n. 1, p. 139–145, 2004.

VIEIRA, D. A. D. P. et al. Fluorescência e teores de clorofilas em abacaxizeiro cv. pérola submetido a diferentes concentrações de sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 2, p. 360–368, 2010.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203–216, 2001.

WANG, Z. et al. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 725, p. 81–86, 2012.

WHITE, S.; ANANDRAJ, A.; TROIS, C. The effect of landfill leachate on hydrogen production in *Chlamydomonas reinhardtii* as monitored by PAM Fluorometry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 33, p. 14214–14222, 2013.

WOLFF, G.; ASSIS, L. R.; PEREIRA, G. C.; CARVALHO, J. G.; CASTRO, E. M. Efeitos da toxicidade do zinco em folhas de *Salvinia auriculata* cultivadas em solução nutritiva. **Planta Daninha**, v. 27, n. 1, p. 133–137, 2009.

ZIMMELS, Y.; KIRZHNER, F.; MALKOVSKAJA, A. Application of *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes* for treatment of urban sewage in Israel. **Journal of Environmental Management**, v. 81, n. 4, p. 420–428, 2006.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 909–916, 2004.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o teor de umidade da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,948	0,003	360,217	0,000000	0,948	0,003
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,014	0,004	-3,261	0,013842	-0,007	0,002
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-0,017	0,004	-3,783	0,006865	-0,008	0,002
Tempo (dia) (L)	0,011	0,004	2,621	0,034343	0,005	0,002
Tempo (dia) (Q)	-0,017	0,004	-3,827	0,006484	-0,009	0,002
[Cr] (L) x Tempo (L)	-0,000	0,006	-0,043	0,967237	-0,000	0,003

APÊNDICE B - Análise de variância para o teor umidade da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	0,000368	1	0,000368	10,63522	0,013842
[Cr](Q)	0,000495	1	0,000495	14,31174	0,006865
Tempo (L)	0,000238	1	0,000238	6,87134	0,034343
Tempo (Q)	0,000507	1	0,000507	14,64517	0,006484
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,000000	1	0,000000	0,00181	0,967237
Resíduo	0,000242	7	0,000035		
Total	0,001735	12			

R² = 0,86035; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE C – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o número de clones da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	6,800	1,685	4,035	0,004966	6,800	1,685
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,061	2,665	-0,023	0,982474	-0,030	1,332
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-2,175	2,858	-0,761	0,471454	-1,088	1,429
Tempo (dia) (L)	16,985	2,665	6,374	0,000377	8,493	1,332
Tempo (dia) (Q)	5,325	2,858	1,863	0,104690	2,663	1,429
[Cr] (L) x Tempo (L)	2,000	3,769	0,531	0,612043	1,000	1,884

APÊNDICE D - Análise de variância para o número de clones da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	0,0074	1	0,0074	0,00052	0,982474
[Cr](Q)	8,2272	1	8,2272	0,57927	0,471454
Tempo (L)	576,9996	1	576,9996	40,62639	0,000377
Tempo (Q)	49,3141	1	49,3141	3,47219	0,104690
[Cr] (L) x Tempo (L)	4,0000	1	4,0000	0,28164	0,612043
Resíduo	99,4181	7	14,2026		
Total	744,3077	12			

R² = 0,86643; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE E – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para a taxa de crescimento da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	1,237	0,110	11,200	0,000010	1,237	0,110
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,387	0,175	-2,215	0,062290	-0,193	0,087
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-0,166	0,187	-0,887	0,404295	-0,083	0,094
Tempo (dia) (L)	1,051	0,175	6,017	0,000533	0,525	0,087
Tempo (dia) (Q)	-0,250	0,187	-1,334	0,224070	-0,125	0,094
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,217	0,247	0,879	0,408486	0,109	0,123

APÊNDICE F - Análise de variância para a taxa de crescimento da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	0,299	1	0,299	4,90842	0,062290
[Cr](Q)	0,048	1	0,048	0,78757	0,404295
Tempo (L)	2,208	1	2,208	36,20275	0,000533
Tempo (Q)	0,108	1	0,108	1,77868	0,224070
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,047	1	0,047	0,77290	0,408486
Resíduo	0,427	7	0,061		
Total	3,121	12			

R² = 0,86323; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE G – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para a taxa de crescimento da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,096	0,055	1,735	0,126419	0,096	0,055
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,017	0,087	-0,196	0,850250	-0,009	0,044
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-0,163	0,093	-1,750	0,123631	-0,082	0,047
Tempo (dia) (L)	0,437	0,087	5,022	0,001527	0,219	0,044
Tempo (dia) (Q)	-0,293	0,093	-3,141	0,016366	-0,147	0,047
[Cr] (L) x Tempo (L)	-0,011	0,123	-0,087	0,932759	-0,005	0,062

APÊNDICE H - Análise de variância para a taxa de crescimento da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	0,000582	1	0,000582	0,03838	0,850250
[Cr](Q)	0,046441	1	0,046441	3,06176	0,123631
Tempo (L)	0,382508	1	0,382508	25,21788	0,001527
Tempo (Q)	0,149608	1	0,149608	9,86332	0,016366
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,000116	1	0,000116	0,00765	0,932759
Resíduo	0,106177	7	0,015168		
Total	0,666705	12			

R² = 0,84074; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE I – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para a concentração de cromo remanescente na solução de cultivo da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,140	0,061	2,281	0,056545	0,140	0,061
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	1,310	0,097	13,515	0,000003	0,655	0,048
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,682	0,104	6,556	0,000317	0,341	0,052
Tempo (dia) (L)	-1,969	0,097	-20,307	0,000000	-0,984	0,048
Tempo (dia) (Q)	1,485	0,104	14,288	0,000002	0,743	0,052
[Cr] (L) x Tempo (L)	-1,202	0,137	-8,768	0,000051	-0,601	0,069

APÊNDICE J - Análise de variância para a concentração de cromo remanescente na solução de cultivo da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	3,433	1	3,433	182,6451	0,000003
[Cr](Q)	0,808	1	0,808	43,0013	0,000317
Tempo (L)	7,752	1	7,752	412,3724	0,000000
Tempo (Q)	3,837	1	3,837	204,1374	0,000002
[Cr] (L) x Tempo (L)	1,445	1	1,445	76,8809	0,000051
Resíduo	0,132	7	0,019		
Total	17,021	12			

R² = 0,99227; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE K – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o acúmulo de cromo na raiz da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,570	0,313	1,821	0,111457	0,570	0,313
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	2,060	0,495	4,159	0,004249	1,030	0,248
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,683	0,531	1,285	0,239792	0,341	0,266
Tempo (dia) (L)	-1,443	0,495	-2,913	0,022559	-0,722	0,248
Tempo (dia) (Q)	0,835	0,531	1,571	0,160197	0,417	0,266
[Cr] (L) x Tempo (L)	-2,369	0,701	-3,381	0,011740	-1,185	0,350

APÊNDICE L - Análise de variância para o acúmulo de cromo presente na raiz da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	8,490	1	8,490	17,29418	0,004249
[Cr](Q)	0,810	1	0,810	1,65031	0,239792
Tempo (L)	4,166	1	4,166	8,48648	0,022559
Tempo (Q)	1,211	1	1,211	2,46776	0,160197
[Cr] (L) x Tempo (L)	5,612	1	5,612	11,43233	0,011740
Resíduo	3,436	7	0,491		
Total	23,498	12			

R² = 0,85376; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE M – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o acúmulo de cromo na raiz da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	3,592	0,532	6,752	0,000264	3,592	0,532
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	5,531	0,841	6,576	0,000311	2,765	0,421
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,864	0,902	0,957	0,370224	0,432	0,451
Tempo (dia) (L)	0,329	0,841	0,391	0,707669	0,164	0,421
Tempo (dia) (Q)	-2,849	0,902	-3,159	0,015952	-1,425	0,451
[Cr] (L) x Tempo (L)	1,586	1,190	1,333	0,224286	0,793	0,595

APÊNDICE N - Análise de variância para o acúmulo de cromo na raiz da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	61,18075	1	61,18075	43,23936	0,000311
[Cr](Q)	1,29713	1	1,29713	0,91674	0,370224
Tempo (L)	0,21593	1	0,21593	0,15261	0,707669
Tempo (Q)	14,11958	1	14,11958	9,97898	0,015952
[Cr] (L) x Tempo (L)	2,51409	1	2,51409	1,77683	0,224286
Resíduo	9,90453	7	1,41493		
Total	90,63458	12			

R² = 0,89072; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE O – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o acúmulo de cromo na folha da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,018	0,015	1,212	0,264667	0,018	0,015
[Cr] (mg L⁻¹) (L)	0,091	0,024	3,794	0,006764	0,046	0,012
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,056	0,026	2,171	0,066519	0,028	0,013
Tempo (dia) (L)	-0,037	0,024	-1,551	0,164787	-0,019	0,012
Tempo (dia) (Q)	0,033	0,026	1,284	0,239898	0,017	0,013
[Cr] (L) x Tempo (L)	-0,049	0,034	-1,446	0,191286	-0,025	0,017

APÊNDICE P - Análise de variância para o acúmulo de cromo na folha da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.1

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	0,017	1	0,017	14,39733	0,006764
[Cr](Q)	0,005	1	0,005	4,71325	0,066519
Tempo (L)	0,003	1	0,003	2,40627	0,164787
Tempo (Q)	0,002	1	0,002	1,64949	0,239898
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,002	1	0,002	2,09236	0,191286
Resíduo	0,008	7	0,001		
Total	0,037	12			

R² = 0,77868; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE Q – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para o acúmulo de cromo na folha da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,059	0,019	3,045	0,018705	0,059	0,019
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,175	0,031	5,700	0,000735	0,087	0,015
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,084	0,033	2,553	0,037964	0,042	0,016
Tempo (dia) (L)	-0,004	0,031	-0,138	0,893834	-0,002	0,015
Tempo (dia) (Q)	-0,027	0,033	-0,813	0,443182	-0,013	0,016
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,038	0,043	0,886	0,405051	0,019	0,022

APÊNDICE R - Análise de variância para o acúmulo de cromo na folha da macrófita *Pistia stratiotes* Exp.2

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
[Cr](L)	0,060954	1	0,060954	32,49406	0,000735
[Cr](Q)	0,012222	1	0,012222	6,51536	0,037964
Tempo (L)	0,000036	1	0,000036	0,01915	0,893834
Tempo (Q)	0,001239	1	0,001239	0,66038	0,443182
[Cr] (L) x Tempo (L)	0,001472	1	0,001472	0,78490	0,405051
Resíduo	0,013131	7	0,001876		
Total	0,090319	12			

R² = 0,85462; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE S – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para F_m da macrófita *Pistia stratiotes*

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	4,869	0,083	58,896	0,000	4,869	0,083
Tempo (dia) (L)	0,252	0,131	1,926	0,096	0,126	0,065
Tempo (dia) (Q)	-0,668	0,140	-4,767	0,002	-0,334	0,070
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,266	0,131	2,035	0,081	0,133	0,065
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-0,238	0,140	-1,699	0,133	-0,119	0,070
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,022	0,185	0,122	0,907	0,011	0,092

APÊNDICE T - Análise de variância para F_m da macrófita *Pistia stratiotes*

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
Tempo (dia) (L)	0,126698	1	0,126698	3,70789	0,095541
Tempo (dia) (Q)	0,776448	1	0,776448	22,72323	0,002043
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,141500	1	0,141500	4,14108	0,081315
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,098656	1	0,098656	2,88723	0,133086
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,000506	1	0,000506	0,01482	0,906541
Resíduo	0,239189	7	0,034170		
Total	1,324693	12			

R² = 0,81944; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE U – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para F_v da macrófita *Pistia stratiotes*

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	3,811	0,091	41,803	0,000	3,811	0,091
Tempo (dia) (L)	0,291	0,144	2,022	0,083	0,146	0,072
Tempo (dia) (Q)	-0,685	0,155	-4,430	0,003	-0,342	0,077
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,163	0,144	1,129	0,296	0,081	0,072
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-0,223	0,155	-1,441	0,193	-0,111	0,077
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,015	0,204	0,074	0,943	0,007	0,102

APÊNDICE V - Análise de variância para F_v da macrófita *Pistia stratiotes*

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F_{calc}	p-valor
Tempo (dia) (L)	0,169940	1	0,169940	4,08938	0,082858
Tempo (dia) (Q)	0,815448	1	0,815448	19,62267	0,003045
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,053012	1	0,053012	1,27566	0,295921
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,086291	1	0,086291	2,07649	0,192778
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,000225	1	0,000225	0,00541	0,943401
Resíduo	0,290895	7	0,041556		
Total	1,361020	12			

$R^2 = 0,78627$; $F_{\text{tab}, 5;7,0,05} = 3,97$

APÊNDICE X – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para a F_v/F_m da macrófita *Pistia stratiotes*

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t_{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,783	0,009	82,916	0,000	0,783	0,009
Tempo (dia) (L)	0,025	0,015	1,697	0,134	0,013	0,007
Tempo (dia) (Q)	-0,041	0,016	-2,549	0,038	-0,020	0,008
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,009	0,015	-0,602	0,566	-0,004	0,007
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-0,006	0,016	-0,378	0,716	-0,003	0,008
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,000	0,021	-0,011	0,992	-0,000	0,011

APÊNDICE W - Análise de variância para F_v/F_m da macrófita *Pistia stratiotes*

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F_{calc}	p-valor
Tempo (dia) (L)	0,001282	1	0,001282	2,878272	0,133598
Tempo (dia) (Q)	0,002895	1	0,002895	6,497532	0,038158
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,000161	1	0,000161	0,362232	0,566244
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,000064	1	0,000064	0,143125	0,716406
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,000000	1	0,000000	0,000113	0,991821
Resíduo	0,003119	7	0,000446		
Total	0,007458	12			

$R^2 = 0,58185$; $F_{\text{tab}, 5;7,0,05} = 3,97$

APÊNDICE Y – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para Y(II) da macrófita *Pistia stratiotes*

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coefficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,479	0,013	36,536	0,000000	0,479	0,013
Tempo (dia) (L)	-0,044	0,021	-2,122	0,071502	-0,022	0,010
Tempo (dia) (Q)	-0,134	0,022	-6,049	0,000517	-0,067	0,011
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,023	0,021	-1,124	0,298262	-0,012	0,010
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,014	0,022	0,637	0,544349	0,007	0,011
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,006	0,029	0,188	0,856386	0,003	0,015

APÊNDICE Z - Análise de variância para Y(II) da macrófita *Pistia stratiotes*

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
Tempo (dia) (L)	0,003864	1	0,003864	4,50319	0,071502
Tempo (dia) (Q)	0,031391	1	0,031391	36,58680	0,000517
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,001083	1	0,001083	1,26232	0,298262
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,000348	1	0,000348	0,40585	0,544349
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,000030	1	0,000030	0,03526	0,856386
Resíduo	0,006006	7	0,000858		
Total	0,044149	12			

R² = 0,86396; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE AA- Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para ETR da macrófita *Pistia stratiotes*

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t _{calc}	p-valor	Coefficientes	Erro Coeficiente
Média*	40,000	2,141	18,681	0,000000	40,000	2,141
Tempo (dia) (L)	-4,474	3,385	-1,321	0,227908	-2,237	1,693
Tempo (dia) (Q)	-9,063	3,631	-2,496	0,041222	-4,531	1,815
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,750	3,385	-0,222	0,830934	-0,375	1,693
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	-1,063	3,631	-0,293	0,778270	-0,531	1,815
Tempo (L) x [Cr] (L)	-1,950	4,788	-0,407	0,695966	-0,975	2,394

APÊNDICE BB - Análise de variância para ETR da macrófita *Pistia stratiotes*

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
Tempo (dia) (L)	40,0281	1	40,0281	1,746185	0,227908
Tempo (dia) (Q)	142,8329	1	142,8329	6,230938	0,041222
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	1,1259	1	1,1259	0,049117	0,830934
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	1,9633	1	1,9633	0,085648	0,778270
Tempo (L) x [Cr] (L)	3,8025	1	3,8025	0,165880	0,695966
Resíduo	160,4622	7	22,9232		
Total	348,2769	12			

R² = 0,53927; F_{tab, 5;7,0,05} = 3,97

APÊNDICE CC – Efeitos estimados, coeficientes de regressão e interações para q_p da macrófita *Pistia stratiotes*

Fatores	Efeitos	Erros Efeitos	t_{calc}	p-valor	Coefficientes	Erro Coeficiente
Média*	0,805	0,014	59,529	0,00000	0,805	0,014
Tempo (dia) (L)	-0,091	0,021	-4,275	0,00368	-0,046	0,011
Tempo (dia) (Q)	-0,099	0,023	-4,308	0,00353	-0,049	0,011
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	-0,001	0,021	-0,029	0,97788	0,000	0,011
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,019	0,023	0,841	0,42811	0,010	0,011
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,014	0,030	0,447	0,66860	0,007	0,015

APÊNDICE DD - Análise de variância para q_p da macrófita *Pistia stratiotes*

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F_{calc}	p-valor
Tempo (dia) (L)	0,016691	1	0,016691	18,27324	0,003679
Tempo (dia) (Q)	0,016951	1	0,016951	18,55736	0,003533
[Cr] (mg L ⁻¹) (L)	0,000001	1	0,000001	0,00083	0,977883
[Cr] (mg L ⁻¹) (Q)	0,000646	1	0,000646	0,70738	0,428108
Tempo (L) x [Cr] (L)	0,000182	1	0,000182	0,19952	0,668597
Resíduo	0,006394	7	0,000913		
Total	0,042048	12			

$R^2 = 0,84794$; $F_{\text{tab}, 5;7,0,05} = 3,97$