

Potencial de macrófitas na remoção de atrazine em solução aquosa

GUIMARÃES, F. P.; KARAM, D. e AGUIAR, R.

E-mail: fpguimaraes@gmail.com

Palavras-chave: macrófitas aquáticas, atrazine; fitorremediação

INTRODUÇÃO

A atrazine é um herbicida triazínico de pré e pós emergência amplamente utilizado em culturas de milho, sorgo e cana-de-açúcar. A atrazine bloqueia o transporte de elétrons no fotossistema II, impedindo a produção de ATP, do NADPH e, conseqüentemente, a fixação do carbono, necessário para o crescimento das plantas (EPA, 2003).

Os dados do uso deste herbicida são preocupantes à medida que a atrazine, por apresentar uma elevada persistência nos solos e hidrólise lenta, é considerada um potencial contaminante de solos, águas superficiais e subterrâneas (UETA, 1999; ANDERSONA et al., 2002; EPA, 2003), além de causar problemas hormonais, nos seres humanos e, ser um potencial agente carcinogênico (EPA, 2003).

A existência de plantas comprovadamente tolerantes a atrazine, como o milho e sorgo, indica a possibilidade de existirem mecanismos que possam ser utilizados em estudos de fitorremediação. Essa técnica é uma alternativa eficiente na descontaminação de ambientes poluídos, visto que é uma tecnologia de baixo custo, porém eficiente. Dessa forma, a identificação e a seleção de espécies vegetais tolerantes, capazes de remover e/ou metabolizar a atrazine, é de suma importância, pois permitirá sua aplicação na descontaminação de ambientes impactados.

O presente estudo teve como objetivo determinar o potencial das espécies de macrófitas aquáticas *Azolla caroliniana*, *Salvinia minima* e *Lemna gibba* na remoção de atrazine, em solução, para serem utilizadas em programas de fitorremediação.

MATERIAL E MÉTODOS

Exemplares das macrófitas aquáticas flutuantes *A. caroliniana*, *S. minima* e *L. gibba* foram coletadas em tanques da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, em janeiro de 2005. Após desinfecção, em solução de hipoclorito a 1% e água deionizada, as plantas foram cultivadas em casa de vegetação, em bandejas plásticas contendo solução de Hoagland (¼ força iônica). Os experimentos foram montados com 1,5 g de massa fresca de plantas por unidade amostral, as quais foram transferidas para vasos pretos contendo 1500 mL de solução de Hoagland (¼ força iônica), e as seguintes concentrações de atrazine: 0; 0,01; 0,1; 1,0; 10,0 mg/L. Foi utilizada atrazine comercial Gesaprin[®] 500 (Giba-Geigy), cujo princípio ativo corresponde a 500 g L⁻¹. Os vasos, com cinco repetições por tratamento, foram deixados em casa de vegetação, durante seis dias. Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação da Unidade de Crescimento de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, em delineamento inteiramente casualizado, sendo realizados diariamente o rodízio dos vasos.

Ao final do experimento, obteve-se a massa fresca total das plantas, e 0,5 g das plantas inteiras foram acondicionadas em freezer, para posterior extração de atrazine. As amostras foram maceradas em 10 mL de solução metanólica (metanol:água, 1:1, v:v), homogenizadas e centrifugadas a 1500xg por 10 min (LAWRENCE *et al.*, 1996; GARCINUNO *et al.*, 2003). O sobrenadante foi analisado em HPLC, na EMBRAPA Milho e Sorgo. A coluna utilizada na determinação de atrazine foi do tipo Supelcosil LC 18S (150 x 4,6mm, 5µm), sendo a fase móvel constituída de uma solução de MeOH: H₂O (60:40), em volume injetado de 20 µL e fluxo de eluição de 1 mL por minuto.

A eficiência de remoção de atrazine, em solução, foi calculada pela porcentagem de atrazine removido pelas plantas. A quantidade de atrazine presente em solução foi considerada 100%. A concentração de atrazine absorvida pelas plantas (mg gMF⁻¹) foi multiplicada pela quantidade de massa fresca produzida durante o período de exposição ao metalóide, obtendo-se portanto, a quantidade real de atrazine removida da solução. Dessa forma, foi calculado o percentual de atrazine que as plantas removeram do meio.

RESULTADOS

Quanto maior a concentração de atrazine, em solução, maior a absorção do herbicida pelas três macrófitas estudadas, de acordo com Anova (gl=4) e com o teste de Tukey (*A. caroliniana*, p=0; *S. minima*, p=0 e *L. gibba*, p=0), conforme mostra a Figura 1A.

Azolla caroliniana acumulou, em média, as seguintes concentrações de atrazine 0,003; 0,004 e 0,018 mg gMF⁻¹, quando em concentrações de 0,1; 1,0 e 10,0 mg L⁻¹, respectivamente. *S. minima* acumulou 0,002; 0,004 e 0,013 mg gMF⁻¹, e *L. gibba* acumulou 0,002; 0,003 e 0,016 mg gMF⁻¹, quando expostas as mesmas concentrações anteriores.

Lemna gibba foi capaz de absorver 0,001 mg de atrazine quando exposta a solução de 0,01 mg L⁻¹ do herbicida, ao contrário das demais espécies que não registraram absorção do herbicida em quantidades detectáveis pelo equipamento (HPLC). Nesta concentração, no entanto, a quantidade absorvida do herbicida foi desprezível.

As três espécies de macrófitas estudadas neste trabalho apresentaram o mesmo potencial de remoção de atrazine da água, diferindo, apenas, na concentração de 10 mg L⁻¹ de atrazine. Nesta concentração, *A. caroliniana* e *L. gibba* foram capazes de remover 0,018 e 0,016 mg gMF⁻¹, respectivamente, valores estes superiores aos 0,013 mg de atrazine removidos por *S. minima* (Anova; gl=2; p=0 e Teste de Tukey).

O percentual de atrazine absorvido pelas plantas foi reduzido com o aumento da concentração do herbicida em solução. *A. caroliniana*, *L. gibba* e *S. minima* removeram maior percentual de atrazine quando foram expostas a concentração de 0,1 mg L⁻¹ (Figura 1B). *A. caroliniana* removeu 6,56; 0,43 e 0,16%, *L. gibba* 5,07; 0,38 e 0,15% e *S. minima* 5,6; 0,45; 0,12% de atrazine, nos respectivos tratamentos 0,1; 1,0; 10,0 mg L⁻¹.

As três espécies estudadas, no entanto, demonstraram o mesmo padrão de eficiência quando foram expostas as mesmas concentrações de atrazine (Anova; gl=2; p=0,7) (Figura 1B).

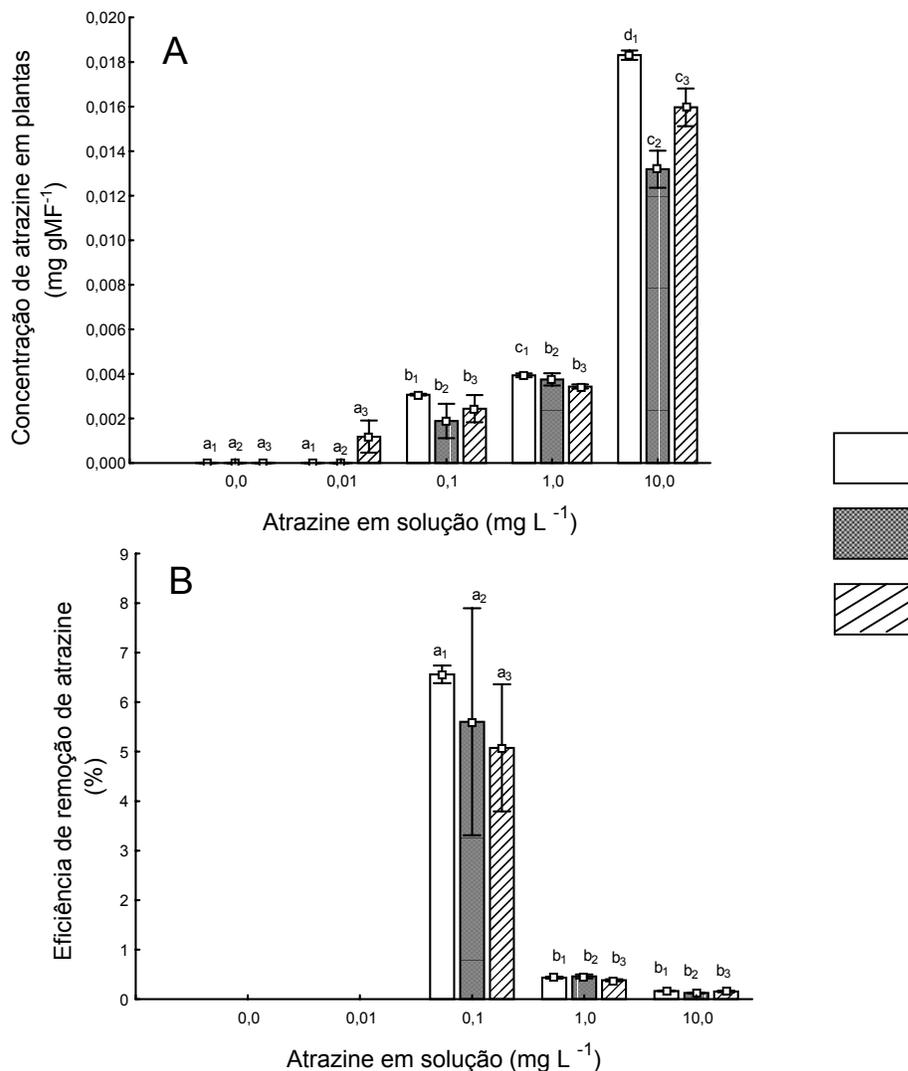


Figura 1: A: Concentração de atrazine, em macrófitas aquáticas, em diferentes tratamentos. B: Eficiência de remoção de atrazine (%), em solução, para diferentes tratamentos. Os pontos (□) representam as médias e as barras (⊥) representam o erro padrão. Letras diferentes representam médias diferentes (Teste de Tukey). Os índices representam cada espécie: 1-*A. caroliniana*; 2- *S. minima*; 3- *L. gibba*.

DISCUSSÃO

As macrófitas aquáticas estudadas neste trabalho tiveram toda a superfície abaxial da folha em contato constante com a solução. Este fato permitiu que a atrazine tenha sido absorvida por dois mecanismos diferentes: absorção pelas raízes e translocação do herbicida até as folhas e, absorção direta pelas folhas que ficaram em contato direto com a solução (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005).

O modo de ação da atrazine consiste em bloquear o fluxo de elétrons do fotossistema II, impedindo a produção de energia e do poder redutor, essenciais para a etapa de fixação de carbono no processo da fotossíntese (DE PRADO *et al.*, 1995; EPA, 2003). Tal bloqueio pôde ser diagnosticado pelas cloroses e necroses das folhas, ausência de ganho de massa seca, seguida de morte das plantas. Estes sintomas foram observados nas três espécies de macrófitas estudadas neste trabalho, quando estas foram expostas às concentrações acima de 1,0 mg L⁻¹ do herbicida. Em função destes fatos, deduz-se que *A. caroliniana*, *S. minima* e *L.*

gibba, provavelmente, não possuem mecanismos eficientes para tolerar e minimizar os efeitos da atrazine nas concentrações estudadas, demonstrando baixa eficiência de remoção do herbicida em ambientes contaminados.

As três macrófitas estudadas removeram a mesma quantidade percentual de atrazine da solução, quando considerada a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, *A. caroliniana* e *L. gibba* produziram menor quantidade de massa fresca que *S. minima*, nas mesmas condições experimentais. Como possuem a mesma eficiência de remoção do herbicida, é recomendável que estas plantas sejam utilizadas como biorremediadoras, visto que um menor ganho de biomassa diminuiria o volume de resíduo vegetal a ser tratado, posteriormente. Dessa forma, o uso de *A. caroliniana* e *L. gibba* seria indicado para remediação de ambientes com concentrações de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de atrazine na água.

Quando expostas a solução de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de atrazine, as três espécies aquáticas foram capazes de remover o mesmo percentual de atrazine da solução (0,42%), entretanto, as plantas estavam mortas, não favorecendo o potencial de nenhuma espécie para a finalidade de remediação.

Na concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de atrazine, *A. caroliniana* e *L. gibba* apresentaram maior eficiência de remoção do herbicida, em solução, do que *S. minima*. Sugere-se que este fato esteja relacionado aos processos de adsorção do herbicida nos tecidos vegetais. Como não foi utilizado nenhum meio para retirar a atrazine adsorvida nas folhas das plantas e, como estas espécies estavam mortas ao final do experimento, a alta concentração de atrazine pode estar associada a maior superfície de contato que as plantas tiveram com a solução, em virtude do tamanho reduzido das plantas. Portanto, é importante verificar a capacidade destas macrófitas em adsorver atrazine, através de experimentos realizados com plantas mortas. Caso o potencial de adsorção seja maior que o de absorção, a utilização de matéria orgânica morta para remoção de atrazine de ambientes aquáticos poluídos seria vantajosa, visto que não existiria a necessidade de monitoramento do crescimento das plantas no ambiente, evitando-se, portanto, a proliferação desordenada das espécies, no ambiente.

As macrófitas estudadas demonstraram baixa eficiência de remoção de atrazine em solução aquosa. RICE *et al.* (1997) demonstraram que *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis* e *Lemna minor* foram capazes de remover 58,3, 36,8 e 15% de atrazine em água, respectivamente, enquanto, as macrófitas estudadas nesse trabalho: *A. caroliniana*, *S. minima* e *L. gibba* removeram 6,5, 5,1 e 5,6 % da atrazine presente em solução. Além disso, a ocorrência de clorose, seguida de morte das plantas, poderia ser um indicativo de que as plantas possuem mecanismos ineficientes de detoxificação de atrazine (BURKEN e SCHNOOR, 1997), associada a uma baixa eficiência para remediar ambientes aquáticos contaminados pelo herbicida.

O potencial apresentado pelas espécies estudadas para remediação de ambientes contaminados, com altas concentrações de atrazine, provavelmente, estejam relacionados aos processos de adsorção do herbicida. Dessa forma, um fato importante que deverá ser considerado é a permanência das plantas, em local contaminado, visto que o herbicida poderá retornar ao ambiente.

É importante ressaltar que, a eficiência da remediação de atrazine, em solução, diminuiu com o aumento da concentração do poluente no meio, demonstrando a eficiência do uso da técnica de fitorremediação para os ambientes com baixa a média contaminação (PILON-SMITS, 2005).

CONCLUSÃO

A atrazine, inibidora do processo de fotossíntese, comprometeu o ganho de massa das macrófitas aquáticas, flutuantes, estudadas neste trabalho, causando, inclusive a morte das plantas. A ocorrência de cloroses e necroses demonstraram a sensibilidade das espécies ao herbicida. Das três espécies estudadas, *L. gibba* foi a que apresentou maior potencial de remoção de atrazine, da solução, quando exposta a baixas concentrações do herbicida. No entanto, em altas concentrações de atrazine, *A. caroliniana* apresentou o mesmo potencial de extração que *L. gibba*, apesar de estarem mortas. As três espécies estudadas não foram potencialmente eficientes na remoção de atrazine, nas condições estudadas.

LITERATURA CITADA

- ANDERSONA, K. L., WHEELERB, K. A., E ROBINSONB, J. B. Atrazine mineralization potential in two wetlands. **Water Research**, v.36, p.4785-4794, 2002.
- BURKEN, J. G., E SCHNOOR, J. L. Uptake and metabolism of atrazine by poplar trees. **Environmental Science & Technology**, v.31, p.1399-1406, 1997.
- DE PRADO, R., ROMERA, E., E MENENDEZ, J. Atrazine detoxification in *Panicum dichotomiflorum* and target site *Polygonum lapathifolium*. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v.52, p.1-11, 1995.
- EPA. **Atrazine: Analysis of risks**. 2003. Disponível em <<http://www.epa.gov>>. Acessado em 01 nov.2005.
- GARCINUNO, R. M., FERNANDEZ-HERNANDO, P., E CAMARA, C. Evaluation of pesticide uptake by *Lupinus* seeds. **Water Research** v.37, p.3481-3489, 2003.
- LAWRENCE, J. F., MENARD, C., HENNION, M. C., PICHON, V., LEGOFFIC, F., E DURAND, N. Evaluation of immunoaffinity chromatography as a replacement for organic solvent clean-up of plant extracts for the determination of triazine herbicides by liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.752, p.147-154, 1996.
- PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v.56, p.15-39, 2005.
- RICE, P. J., ANDERSON, T. A., E COATS, J. R. Phytoremediation of herbicide-contaminated surface water with aquatic plants. *In*. **Phytoremediation of soil and water contaminants**. Washington: American Chemical Society, 1997.
- RODRIGUES, B. N., E ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**, 5ª edição. Londrina: Editora Gráfica, 2005
- UETA, J. M., PEREIRA, N. L., SHUHAMA, I. K., E CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v.10, p.10-13, 1999.