

**LUCAS RAFAEL LOMMEZ VAZ**

**REMOÇÃO DE FLUORETO DA ÁGUA COM O USO DE *Eichhornia crassipes*:  
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COM ADIÇÃO DE FITORMÔNIOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Alisson Carraro Borges

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

V393i Vaz, Lucas Rafael Lommez, 1991-  
2021 Remoção de fluoreto da água com o uso de *Eichhornia crassipes*: otimização do processo com adição de fitormônios / Lucas Rafael Lommez Vaz. – Viçosa, MG, 2021.  
1 tese eletrônica (156 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Alisson Carraro Borges.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, 2021.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.144>

Modo de acesso: Word Wide Web.

1. Fitorremediação. 2. Águas residuais - Purificação - Remoção de fluoreto. I. Borges, Alisson Carraro, 1977-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. III. Título.

CDD 22. ed. 628.5


**LUCAS RAFAEL LOMMEZ VAZ**

**REMOÇÃO DE FLUORETO DA ÁGUA COM O USO DE *Eichhornia crassipes*:  
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COM ADIÇÃO DE FITORMÔNIOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 10 de novembro de 2021.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 LUCAS RAFAEL LOMMEZ VAZ  
Data: 27/03/2023 18:52:50-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Lucas Rafael Lommez Vaz  
Autor

Documento assinado digitalmente  
 ALISSON CARRARO BORGES  
Data: 28/03/2023 10:45:25-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Alisson Carraro Borges  
Orientador

*À minha família, a quem tudo devo.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família que a todo momento foi meu pilar de sustentação, minha rede de apoio. Sempre me incentivando e não me deixando fraquejar frente ao desafio que se é almejar títulos acadêmicos. Minha mãe, Viviane Lommez, uma verdadeira força da natureza, indescritível. Minhas irmãs, Aninha Lommez e Luciana Lommez, pela cumplicidade e ternura. Diogo Arruda, que me permitiu dividir os dias, me deu suporte, esteve o tempo todo celebrando vitórias ou me acolhendo nas frustrações. Marcelo Drumond, Vovó Helenice, Vovô Tiú por também estarem sempre me lembrando da importância dos estudos e sendo motores para que eu continuasse. Vovó Vina (*in memorian*), Vovó Izabel (*in memorian*), tia Conceição (*in memorian*) e Maria Mota (*in memorian*) que sei que de lá de cima olham por mim e querem meu melhor.

Aos meus sobrinhos amados Tom Tom, Bia, Davi e João Miguel e minha irmãzinha Gabi que conseguem devolver leveza à vida com um simples sorriso. A todos os outros familiares que com muita união, cumplicidade e bom humor, tornaram esta missão menos árdua. E, claro, meu monstrinho favorito Paola Bracho, meu remédio tarja preta antiestresse.

Ao meu orientador, Professor Alisson Carraro Borges, por ter aceitado me guiar nessa empreitada, pela paciência na transmissão do conhecimento e pela postura acolhedora nos momentos difíceis.

Aos colegas do Laboratório da Qualidade Ambiental (LQA). Se tornaram companheiros, amigos em um ambiente de cooperação mútua e compartilhamento dos saberes. Nutro um carinho especial por Pamela Cabral, Amanda Braga, Amanda Dias e Juciara Lopes, todas muito importantes em períodos e situações diversas e adversas, verdadeiras irmãs. A todos vocês minha eterna gratidão por tornar o percurso menos árduo.

A DSc Letícia Pierre, irmã que ganhei na época do mestrado na ESALQ-USP, por não cessar em me ajudar, me aconselhar e me mostrar caminhos, mesmo estando longe.

Ao Gilberto Santos (Gil), por conseguir em seus serviços traduzir para a realidade as ideias e necessidades dos experimentos. Sempre com bom humor e disposição. Aos colaboradores do DEA por todo o auxílio, principalmente Dilson Rocha, Luiz Balbino (Simão), Oldair Paixão e Simone Quintão.

Ao Professor Dimas Ribeiro, do Departamento de Biologia Vegetal da UFV, pelos inúmeros aconselhamentos e por ceder materiais importantes para os experimentos deste projeto.

À Professora Luzimar Campos da Silva (Dep. de Biologia Vegetal), aos Professores Juraci Oliveira e Cleberson Ribeiro (Dep. de Biologia Geral), ao Professor Efraim Reis (Dep. de Química), a Professora Cecília de Fátima Souza (Dep. de Engenharia Agrícola) e a seus respectivos técnicos e alunos por abrirem as portas de seus laboratórios e contribuírem com este projeto. Além deles, todo o pessoal do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA), da Unidade de Crescimento de Plantas (UCP) e do Núcleo de Análise de Biomoléculas (NuBioMol).

A Thamires Gomes, pela colaboração e viabilização das análises de morfoanatomia.

Ao Professor Yuanhui Zhang e ao DSc Michael Stablein, da *University of Illinois at Urbana-Champaign*, por terem me recebido tão bem e contribuído com o projeto durante meu intercâmbio.

Ao G7, sempre presente e aos meus amigos irmãos que Viçosa me deu: Najara Frota, Lucas Allan Almeida, Bruno Cury e Bruno Corsete.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Agrícola e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola pela oportunidade de realizar este doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos membros da banca de qualificação e de defesa de tese que gentilmente aceitaram o convite para contribuir com este trabalho: Professor André Rosa, Professor Dimas Ribeiro, Professora Fátima Fia, Dr<sup>a</sup> Fernanda Heleno, Professor Fernando Cunha, Professora Tamara Souza e Professora Teresa Fonseca.

A todos que direta ou indiretamente contruibuiram para a realização deste projeto de pesquisa e a Papai do céu por me permitir o privilégio de ter cruzado com todos aqui listados.

*“Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que podemos solucioná-los”.*

(Isaac Asimov)

## RESUMO

LOMMEZ VAZ, Lucas Rafael, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2021. **Remoção de fluoreto da água com o uso de *Eichhornia crassipes*: Otimização do processo com adição de fitormônios.** Orientador: Alisson Carraro Borges.

A fitorremediação como estratégia de tratamento de águas contaminadas têm se destacado e ocupado relevante espaço por serem relativamente menos onerosas e complexas que outros métodos robustos e altamente mecanizados. Além disso, são passíveis de serem aplicadas de maneira descentralizada, ampliando a cobertura de serviços de saneamento. A presença de fluoreto ( $F^-$ ) em elevadas concentrações nas águas para abastecimento representa um grave risco às populações consumidoras e é, sem dúvidas, um desafio moderno de saúde pública em várias regiões do mundo. Dessa forma, é preciso que se adequem ou se reduzam as concentrações de  $F^-$  em água ao nível considerado seguro pela Organização Mundial da Saúde ( $\leq 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) com estratégias acessíveis e eficientes, especialmente para comunidades periurbanas. Para o fluoreto, a fitorremediação é um método ainda pouco explorado e, sendo assim, há bastante margem para avanços. Portanto, neste trabalho, objetivou-se abordar a fitorremediação de fluoreto incluindo adição exógena de fitormônios como estratégia para potencializar o acúmulo de íons  $F^-$  e atenuar seus efeitos fitotóxicos, fazendo-se, primeiramente, um levantamento do atual estado da arte que incluiu análises bibliométricas por meio do programa VosViewer. Em seguida, são relatados experimentos sobre a fitorremediação de águas artificialmente contaminadas com  $F^-$  empregando plantas da espécie *Eichhornia crassipes*. Primeiramente, em laboratório, dois experimentos multivariados (filtragem definitiva e delineamento composto central) com duração de 10 dias cada foram realizados avaliando-se as variáveis concentração inicial de  $F^-$  ( $5\sim 15 \text{ mg L}^{-1}$ ), concentração de P ( $1\sim 10 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH ( $5\sim 9$ ) e os fitormônios auxina ( $0\sim 10 \mu\text{M}$ ) e giberelina ( $0\sim 50 \mu\text{M}$ ). Então, com os resultados obtidos foi estruturado outro experimento, agora em mesocosmo, com wetlands construídas, comparando-se 3 tempos de retenção hidráulica (2, 5 e 10 d), leitos plantados e não-plantados e suplementação de auxina ( $2,5 \mu\text{M}$ ) por 70 dias. Determinações de  $F^-$  foram realizadas em solução e nos tecidos de plantas por potenciometria. Concluiu-se que os estudos acerca da fitorremediação de águas contaminadas com  $F^-$ , observados em bases de dados, são limitados, porém com tendência de crescimento para os próximos anos. *E. crassipes* apresentou bom desempenho para acumular  $F^-$  em solução, mesmo apresentando alguns danos morfológicos e histológicos, sendo assim uma potencial candidata para fitorremediação deste contaminante. A aplicação de giberelina

(GA<sub>3</sub>) não mostrou efeito significativo no intervalo testado, ao passo que auxina contribuiu para que as plantas apresentassem maiores remoções de F<sup>-</sup>, que se acumulou majoritariamente na parte aérea. Dentre as wetlands construídas avaliadas, as plantadas com *E. crassipes* e com TRH de 5 d apresentaram o melhor desempenho na fitorremediação de águas ricas em fluoreto, aliando elevadas remoções de carga, redução na concentração inicial e comportamento estável.

**Palavras-chave:** Flúor. Aguapé. Análises bibliométricas. Plantas acumuladoras. Sistemas alagados construídos.

## ABSTRACT

LOMMEZ VAZ, Lucas Rafael, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2021. **Fluoride removal from water using *Eichhornia crassipes*: Process optimization with phytohormones adding.** Adviser: Alisson Carraro Borges.

Phytoremediation techniques as treatment strategies for contaminated waters have received great attention considering they are less complex and expensive than highly mechanized techniques. Hence, they are suitable for unprivileged areas. The occurrence of high concentrations of fluoride in water poses a threat to public health and it has become a serious concern worldwide. Searching for simple and efficient alternatives to adjust fluoride concentrations to safe levels according to the World Health Organization ( $\leq 1.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) is imperative. When it comes to fluoride, phytoremediation has not been widely explored yet as shown by the small number of publications about this topic. Therefore, this manuscript focus on exploring the phytoremediation of waters contaminated with fluoride. Firstly, a review on the current state of art of the subject is reported including bibliometric analysis made with VosViewer software. Then, hydroponic studies using *Eichhornia crassipes* for water defluoridation were performed in a lab scale followed by an experiment with constructed wetlands in a greenhouse. The addition of exogenous auxin and gibberellin was also assessed as a strategy to enhance fluoride accumulation and to alleviate phytotoxic effects of fluoride on plants. Although the number of published research remains discreet, it has increased in the last decade and tend to rise even more for future years. *E. crassipes* showed good performance for fluoride accumulation, even though some morphological and histological damage were detected. Thus, it can be seen as a candidate for fluoride phytoremediation. Gibberellin showed no significant effect within the tested concentrations, while auxin provided greater fluoride removals. Fluoride ions have accumulated mostly in aerial parts of *E. crassipes*. Among the evaluated constructed wetlands, best removals were identified in planted units with hydraulic retention time of 5 days. These treatments combined reduction of fluoride initial concentrations, high removals of fluoride loads, and stable behavior throughout the experiment.

**Keywords:** Fluoride. *Eichhornia crassipes*. Bibliometric analysis. Accumulator plants. Auxin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Área de estudo das publicações obtidas nas bases de dados (a) Scopus e (b) Web of Science para a o termo de busca “(fluoride OR fluorine) AND phytoremediation” segundo categorização das próprias bases.....	30
Figura 2.2 –	Países com o maior número de publicações no tema fitorremediação de fluoreto de acordo com as bases de dados da (a) Scopus e (b) Web of Science.....	31
Figura 2.3 –	Número de publicações sobre fitorremediação de fluoreto ao longo dos anos nas bases de dados da <i>Scopus</i> (azul) e <i>Web of Science</i> (vermelho).....	32
Figura 2.4 –	Mapa de cluster acerca da coocorrência de termos presentes nos títulos, resumos e palavras-chave dos documentos reunidos no banco de dados da Scopus.....	35
Figura 2.5 –	Mapa de cluster acerca da coautoria dos documentos reunidos no banco de dados da Scopus.....	37
Figura 3.1 –	Estrutura de iluminação e aclimatação de aguapés montada no Laboratório de Qualidade Ambiental.....	76
Figura 3.2 –	Gráfico de Pareto dos efeitos principais dos fatores auxina (A), giberelina (B), pH (C), concentração inicial de fósforo (D) e concentração inicial de fluoreto (E) sobre a resposta massa de fluoreto removida para $\alpha = 10\%$ .....	86
Figura 3.3 –	Gráfico de Pareto dos efeitos principais dos fatores auxina (A), giberelina (B), pH (C), concentração inicial de fósforo (D) e concentração inicial de fluoreto (E) sobre a resposta massa de fluoreto removida por massa seca de planta para $\alpha = 10\%$ .....	87
Figura 3.4 –	Gráfico Box-plot com os dados de monitoramento do pH para os tratamentos T1 a T13 ao longo dos 10 dias do ensaio.....	88
Figura 3.5 –	Gráficos de contorno da variável resposta miligrama de fluoreto removido por grama de massa seca de planta considerando pares de variáveis independentes, sendo (a) pH x Aux; (b) P x Aux; (c) F x Aux; (d) P x pH; (e) F x pH; (f) F x P.....	90
Figura 3.6 –	Gráfico de barras empilhadas para os valores acumulados de fluoreto removido (mg) ao longo dos dias de experimento, sendo azul a remoção observada até o dia 3; verde, entre os dias 3 e 6; preto, entre os dias 6 e 9 e vermelho entre os dias 9 e 10.....	92

Figura 3.7 –	Gráfico de Pareto para a resposta massa de fluoreto removida por de massa seca de planta ao final de 10 dias considerando o modelo quadrático completo para $\alpha = 10\%$ (1,860) e $\alpha = 5\%$ (2,306) .....	94
Figura 3.8 –	Gráfico de Pareto para a resposta massa de fluoreto removida por de massa seca de planta ao final de 10 dias desconsiderando-se do modelo quadrático completo, os termos BC, CC e AA, para $\alpha = 10\%$ (1,796) e $\alpha = 5\%$ (2,201) .....	95
Figura 3.9 –	Gráficos de resíduos para massa de fluoreto removida por massa seca de planta gerados pelo programa Minitab. (a) Probabilidade normal, indicando homogeneidade nas variâncias dos erros e (b) distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero <i>versus</i> valores ajustados.....	96
Figura 3.10 –	Gráficos de contorno para fluoreto removido por massa de planta para os pares de variáveis independentes (a) fósforo e auxina; (b) pH e fósforo; (c) pH e auxina; e (d) gráfico de superfície do par pH e auxina.....	97
Figura 3.11	Folha de <i>Eichhornia crassipes</i> com necroses nas margens e ápice foliar em decorrência da exposição a uma solução contendo $15 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto por 10 dias .....	102
Figura 4.1 –	Disposição das Wetlands Construídas com detalhes das caixas de abastecimento (canto superior esquerdo), bombas dosadoras e caixas coletoras de efluente (canto inferior direito) enterradas no solo.....	122
Figura 4.2 –	Plantas <i>Eichhornia crassipes</i> em wetland construída utilizada no experimento .....	122
Figura 4.3 –	Vista superior e corte longitudinal das wetlands construídas detalhando disposição e espaçamento das plantas ( <i>E. crassipes</i> ), exceto para os leitos não vegetados, e as alturas da lâmina de água e meio filtrante .....	123
Figura 4.4 –	Gráfico box-plot com os dados de monitoramento do pH para todos os tratamentos ao longo dos 70 dias do experimento .....	129
Figura 4.5 –	Concentração de fluoreto no efluente das wetlands construídas em relação ao tempo, sendo (A) unidades com TRH=2 d; (B) TRH=5 d e (C) TRH=10 d .....	131
Figura 4.6 –	Gráfico box-plot sobre as eficiências de remoção de carga de fluoreto nas wetlands construídas. Obs: foram desconsiderados os 10 primeiros dias de operação, período necessário para a observação da presença de fluoreto no efluente de todos os tratamentos .....	133

Figura 4.7 –	Carga de fluoreto removida ( $\text{mg d}^{-1}$ ) ao longo do tempo de operação das wetlands construídas plantadas, sem adição de auxina, com tempo de retenção hidráulica de 2, 5 e 10 dias .....	135
Figura 4.8 –	Carga de fluoreto removida ( $\text{mg d}^{-1}$ ) ao longo do tempo de operação das wetlands construídas plantadas e com adição de auxina com tempo de retenção hidráulica de 2, 5 e 10 dias .....	135
Figura 4.9 –	Carga de fluoreto removida ( $\text{mg d}^{-1}$ ) ao longo do tempo de operação das wetlands construídas não plantadas com tempo de retenção hidráulica de 2, 5 e 10 dias .....	136
Figura 4.10 –	Aguapé ( <i>E. crassipes</i> ) retirado de wetland construída de escoamento horizontal subsuperficial após 70 dias de operação e com dois outros indivíduos desenvolvidos por meio de estolão. No detalhe, o enraizamento da planta no meio suporte preenchido com brita nº 0 .....	137
Figura 4.11 –	Folha de <i>Eichhornia crassipes</i> exposta à sistema contendo fluoreto. <b>A, C, E.</b> Sintomatologia visual. <b>A.</b> Controle. <b>C.</b> P10 (TRH=10 d, sem auxina). <b>E.</b> PA10 (TRH=10 d, com auxina) <b>B, D, F.</b> Cortes transversais em microscopia de luz. <b>B.</b> Controle. <b>D.</b> P10 (TRH=10 d, sem auxina). <b>F.</b> PA10 (TRH=10 d, com auxina). <b>C, E.</b> Necroses nas margens e ápices foliares (seta branca). <b>D.</b> Células epidérmicas com formato alterado (elipse). <b>D, F.</b> Células epidérmicas colapsadas (seta amarela). <b>F.</b> Células do mesofilo com formato alterado (estrela amarela). <b>E.</b> Epiderme. <b>PP.</b> Parênquima Paliçádico. <b>PL.</b> Parênquima Lacunoso. <b>FV.</b> Feixe Vascular. <b>Es.</b> Estômato. Escalas: <b>A, C, E</b> = 2cm. <b>B, D, F</b> = 100 $\mu\text{m}$ .....	142
Figura 4.12 –	Folha de <i>Eichhornia crassipes</i> exposta a solução contendo fluoreto. <b>A – D.</b> Cortes transversais em microscopia de luz para os tratamentos com TRH de 2 e 5 d. <b>A, C.</b> Células epidérmicas com formato alterado (elipse). <b>B, C, D.</b> Células epidérmicas colapsadas (seta). <b>A, B.</b> Células do mesofilo com formato alterado (estrela). Escalas: <b>A – D</b> = 100 $\mu\text{m}$ ..	143

Figura 4.13 – Raiz de *Eichhornia crassipes* exposta a solução contendo fluoreto. **A, D, G.** Sintomatologia visual. **A.** Controle. **D.** P10 (TRH=10 d, sem auxina). **G.** PA10 (TRH=10 d, com auxina). **B, C, E, F, H, I.** Cortes transversais em microscopia de luz. **B, C.** Controle. **E, F.** P10 (TRH=10 d, sem auxina). **H, I.** PA10 (TRH=10 d, com auxina). **E, F.** Perda das células epidérmicas (elipse). **H, I.** Perda das células da epiderme, exoderme e parênquima de preenchimento (elipse). Células do aerênquima com formato alterado (estrela). Ep. Epiderme. Ex. Exoderme. Pp. Parênquima de preenchimento. Ae. Aerênquima. Rl. Raiz lateral. En. Endoderme. Pe. Periciclo. Fl. Floema. Xi. Xilema. Pm. Parênquima medular. Escalas: A, D, G= 2cm. B, C, E, F, H, I= 100µm ..... 144

Figura 4.14 – Raiz de *Eichhornia crassipes* exposta a solução contendo fluoreto. **A - H.** Cortes transversais em microscopia de luz. **A - H.** Perda ou alteração das células epidérmicas (elipse). **E - H.** Células do aerênquima com formato alterado (estrela). Escalas: A - H = 100µm.... 145

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 –	Autores com maior número de publicações, citações e colaborações ...	36
Tabela 2.2 –	Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto em função da média das temperaturas máximas diárias (Portaria de Consolidação nº 5/2017) .....	39
Tabela 2.3	Trabalhos de fitorremediação de águas contendo fluoreto .....	45
Tabela 3.1 –	Valores de auxina (AIA), giberelina (GA <sub>3</sub> ), pH, concentração de fósforo e concentração de fluoreto utilizados em experimento de Filtragem Definitiva .....	77
Tabela 3.2 –	Tratamentos gerados pelo programa Minitab para o experimento de Filtragem Definitiva com base nos valores inseridos para os fatores avaliados .....	78
Tabela 3.3 –	Valores de auxina, pH e concentração de fósforo utilizados no delineamento composto central com 3 fatores ( $\alpha = 1,682$ ) .....	81
Tabela 3.4 –	Tratamentos gerados pelo programa Minitab para o experimento em Delineamento composto central rotacional (DCCR) com base nos valores inseridos para os fatores avaliados .....	82
Tabela 3.5 –	Fluoreto removido em miligramas, porcentagem e miligramas por grama de massa seca de planta por tratamento no ensaio de Filtragem Definitiva .....	85
Tabela 3.6 –	Fluoreto removido em miligramas, porcentagem e miligramas por grama de massa seca de planta por tratamento no ensaio em Delineamento Composto Central .....	93
Tabela 3.7 –	Fatores de bioacumulação (Equação 3.3) e translocação (Equação 3.4) de fluoreto calculados de acordo com Khandare et al. (2017) .....	101
Tabela 4.1 –	Tratamentos definidos para experimento de desfluoretação em wetlands construídas .....	124
Tabela 4.2 –	Concentração de fluoreto na parte aérea, raiz e totais das plantas dos tratamentos plantados (P e PA) e fator de translocação .....	138
Tabela 4.3 –	Número de plantas ao longo do experimento para os tratamentos plantados (P e PA) .....	139

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ae.	Aerênquima
AIA	Ácido indol-3-acético
<i>al.</i>	<i>alii</i> (e colaboradores)
ANOVA	Análise de variância
APHA	American Public Health Association
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cwa	Clima subtropical úmido (Köppen-Geiger)
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DEA	Departamento de Engenharia Agrícola
<i>E. crassipes</i>	<i>Eichhornia crassipes</i>
e.g.	<i>exempli gratia</i> (por exemplo)
En.	Endoderme
E. e Ep.	Epiderme
Es.	Estômato
Ex.	Exoderme
FAA	Formaldeído, ácido acético e álcool etílico
FB	Fator de bioacumulação
FD	Filtragem Definitiva
Fig.	Figura
Fl.	Floema
FT	Fator de translocação
FV.	Feixe vascular
GA <sub>3</sub>	Ácido giberélico
GM/MS	Gabinete do Ministro/Ministério da Saúde
i.e.	<i>id est</i> (isto é)

LQA	Laboratório da Qualidade Ambiental
OMS (WHO)	Organização Mundial da Saúde ( <i>World Health Organization</i> )
ONU	Organização das Nações Unidas
OPAS	Organização Pan-americana de Saúde
PL.	Parênquima lacunoso
PP.	Parênquima paliçádico
Pp.	Parênquima de preenchimento
Pm.	Parênquima medular
Pe.	Periciclo
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	Policloreto de vinila
QI	Quociente de inteligência
RI.	Raiz lateral
SNIS	Sistema Nacional de Informações em Saneamento
TISAB	<i>Total ionic strength adjustment buffer</i>
TRH	Tempo de retenção hidráulica
UFV	Universidade Federal de Viçosa
VMP	Valor máximo permitido
WC	Wetland construída
Xi.	Xilema

## LISTA DE SÍMBOLOS

'	Minutos (coord. Geográfica)
"	Segundos (coord. Geográfica)
%	Porcentagem
~	Aproximadamente
<	Menor que
=	Igual a
>	Maior que
±	Mais ou menos
∅	Diâmetro
°	Graus (coord. Geográfica)
°C	Graus Celsius
μM	Micromolar
Al	Alumínio
Ca	Cálcio
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Fosfato de cálcio monobásico
Ca <sup>2+</sup>	Cálcio (cátion)
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	Fluoroapatita
CH <sub>3</sub> F	Fluoreto de metila
CH <sub>4</sub>	Metano
cm	Centímetro
d	Dia
F <sup>-</sup>	Fluoreto
F e <sup>19</sup> F	Flúor
g	Grama
g mol <sup>-1</sup>	Gramas por mol

h	Hora
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
K <sup>+</sup>	Potássio (cátion)
kg	Quilograma
L	Litro
L d <sup>-1</sup>	Litro por dia
lm	lúmen
m	Metro
m <sup>2</sup>	Metro quadrado
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mg	Miligrama
mg d <sup>-1</sup>	Miligrama por dia
mg g <sup>-1</sup>	Miligrama por grama
mg L <sup>-1</sup>	Miligrama por litro
Mg <sup>2+</sup>	Magnésio (cátion)
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mV	Milivolt
N	Normal (concentração)
n <sup>o</sup>	Número
NaF	Fluoreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
P	Fósforo
PO <sub>4</sub>	Fosfato

$R^2$	Coeficiente de determinação
W	Watt
$\mu\text{m}$	Micrometro
$\alpha$	alfa

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I .....	22
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	22
CAPÍTULO II .....	24
<b>PRESENÇA DE FLUORETO NA ÁGUA E A FITORREMEDIAÇÃO COMO     ESTRATÉGIA DE TRATAMENTO: REVISÃO</b> .....	24
Resumo .....	24
Abstract .....	25
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	26
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	28
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
3.1 Análise bibliométrica .....	29
3.2 Revisão Sistemática .....	38
<b>4 CONCLUSÃO</b> .....	51
Referências .....	52
CAPÍTULO III .....	65
<b>EFEITO DOS FITORMÔNIOS AUXINA E GIBERELINA NA     FITORREMEDIAÇÃO DE FLUORETO COM <i>Eichhornia crassipes</i></b> .....	65
Resumo .....	65
Abstract .....	66
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	67
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	72
2.1 Local e aclimação das plantas .....	72
2.2 Filtragem Definitiva .....	72
2.2.1 Delineamento .....	72
2.2.2 Rotina experimental .....	74
2.3 Delineamento Composto Central Rotacional .....	77
2.3.1 Delineamento .....	77
2.3.2 Rotina experimental .....	78
2.3.3 Análises laboratoriais e estatísticas .....	79
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	82
3.1 Filtragem Definitiva .....	82
3.2 Delineamento Composto Central .....	88
<b>4 CONCLUSÃO</b> .....	99
Referências .....	100

<b>CAPÍTULO IV</b> .....	109
<b>WETLANDS CONSTRUÍDAS PARA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUA</b> .....	109
<b>Resumo</b> .....	109
<b>Abstract</b> .....	110
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	111
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	117
<b>2.1 Área experimental</b> .....	117
<b>2.2 Wetlands Construídas</b> .....	117
<b>2.4 Operação das Wetlands Construídas</b> .....	120
<b>2.5 Análises laboratoriais</b> .....	122
<b>2.5.1 Água</b> .....	122
<b>2.5.2 Plantas</b> .....	123
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	125
<b>3.1 Água</b> .....	125
<b>3.2 Plantas</b> .....	133
<b>4 CONCLUSÃO</b> .....	143
<b>Referências</b> .....	144
<b>CAPÍTULO V</b> .....	152
<b>CONCLUSÃO E SUGESTÕES</b> .....	152
<b>1 CONCLUSÃO GERAL</b> .....	152
<b>2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	153
<b>APÊNDICE A</b> .....	155

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO GERAL

O flúor é um elemento abundante no nosso planeta. Está amplamente presente, sob a forma de fluoreto ( $F^-$ ), nos diversos compartimentos da natureza: solo e rochas, ar, corpos hídricos e seres vivos. A sua presença na água em concentrações reduzidas é dada, apesar de controvérsias, como benéfica para saúde humana, em especial às crianças, promovendo o endurecimento da matriz mineral dos dentes e reduzindo a incidência de cáries. Dessa forma, a fluoretação da água para sistemas públicos de abastecimento foi reconhecida e recomendada pela Organização Mundial da Saúde (OMS), além de ter sido considerada como um dos marcos da saúde pública nos Estados Unidos.

Todavia, quando o flúor se encontra em excesso na água de consumo, expondo as populações a elevada ingestão, tem-se um problema de saúde pública. A fluorose é o principal distúrbio associado às altas concentrações de fluoreto na água e ela se resume à calcificação dos ossos e esmalte dental, promovendo matrizes ósseas porosas e, portanto, mais fracas. A incidência de fluorose no mundo, incluindo regiões do Brasil, é amplamente relatada. Outras mazelas também foram associadas aos efeitos crônicos da exposição demasiada ao fluoreto, como cânceres, problemas na tireoide e de imunotoxicidade.

Dessa forma, para promover segurança hídrica e sanitária das populações, é fundamental se adequar as concentrações de fluoreto na água, que são decorrentes tanto de processos naturais, majoritariamente pelo intemperismo do material geológico local, quanto em razão de atividades antrópicas, por exemplo despejos industriais. Existem, para isso, processos já bem estabelecidos que removem o fluoreto da solução, tal como osmose reversa, adsorção e precipitação. Embora bastante eficazes, essas técnicas são, no geral, caras e por vezes inacessíveis. A fitorremediação e outras técnicas e sistemas que se utilizam de organismos vivos e energia do sol chama atenção quando se discutem estratégias de saneamento passíveis de alcançar ampla cobertura por serem relativamente mais baratas, menos complexas e, ainda sim, razoavelmente eficientes.

A exemplo disso, as wetlands construídas são uma estratégia de fitorremediação que emprega plantas cultivadas em um substrato saturado onde ocorre a depuração de efluentes líquidos. Trata-se de uma de tecnologia de baixo custo, simples operação e boa eficiência no

tratamento de água e águas residuárias, especialmente em regiões tropicais e em países em desenvolvimento, como o Brasil. As wetlands construídas são amplamente utilizadas pelo mundo para muitos contaminantes, mas ainda há espaço para aperfeiçoamento ou potencialização dos processos que ocorrem neste sistema, seja com enfoque nas plantas ou no meio filtrante, ou em ambos.

Com essa perspectiva, estudos que empregam o uso de fitormônios em plantas para processos de fitorremediação vem sendo reportados na literatura científica, embora ainda discretamente, com resultados interessantes acerca da melhoria do desempenho das plantas. A estratégia para otimização do desempenho de wetlands construídas é passível de maior investigação e, em relação ao fluoreto, pouco ainda é reportado.

Portanto, o objetivo geral dessa pesquisa foi desenvolver estudos de fitorremediação de águas enriquecidas com fluoreto, utilizando a planta *Eichhornia crassipes* e avaliando o potencial de otimização desse processo com o emprego de fitormônios.

Esta tese de doutorado foi redigida sob a forma de capítulos, sendo esta introdução o primeiro. O segundo capítulo consiste em um levantamento bibliométrico e uma revisão teórica sobre a presença de fluoreto na água e a utilização da fitorremediação como método para tratar este contaminante. No terceiro capítulo, visando investigar potenciais estratégias de melhoria do desempenho de plantas, relata-se a realização de dois experimentos hidropônicos de fitorremediação com aguapés (*Eichhornia crassipes*) em escala de bancada utilizando-se os fitormônios auxina e giberelina. O quarto capítulo versa sobre a ampliação da escala dos experimentos do capítulo anterior e a condução do processo de remediação de fluoreto em wetlands construídas, incluindo agora o meio filtrante e outra variável importante para este processo que é o tempo de retenção hidráulica. Por fim, no quinto e último capítulo, são abordadas as conclusões gerais de toda a tese, além de sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO II

### PRESENÇA DE FLUORETO NA ÁGUA E A FITORREMEDIAÇÃO COMO ESTRATÉGIA DE TRATAMENTO: REVISÃO

#### Resumo

A presença de fluoreto na água em elevadas concentrações, seja em razão de processos naturais ou de atividades antrópicas, constitui desafio moderno a ser superado. A exposição a elevados teores de fluoreto por longos períodos culmina em graves cenários de incidência de fluorose na população local e se torna, dessa forma, questão de saúde pública. As técnicas tradicionais de remoção de fluoreto da água são onerosas e complexas, ao passo que a fitorremediação, na contramão destes preceitos, é uma técnica simples, de menor custo e passível de aplicação em regiões carentes de recursos ou afastadas de grandes centros. Para fluoreto, a fitorremediação é uma estratégia de tratamento ainda pouco explorada e com muito ainda a se avançar. Com esta revisão objetivou-se levantar dados bibliométricos acerca do uso da fitorremediação para remoção de fluoreto, observando as características do cenário de publicações em torno do tema, como países que mais publicam, evolução cronológica das publicações e coocorrência de termos. Para tal, foram realizadas buscas nas bases de dados *Scopus* e *Web of Science*. A análise bibliométrica também foi realizada com auxílio do programa VosViewer para geração de mapas de clusters. Com a base de dados obtida foi realizada também uma revisão sistemática. A Índia é o país com maior número de publicações sobre a fitorremediação de fluoreto, o que pode ser explicado pela alta incidência de fluorose no país. O número de publicações por ano, embora ainda discreto, cresceu nos últimos cinco anos. O mapa de cluster de coocorrência de termos indicou pesquisas que se encerram nos efeitos do fluoreto no metabolismo das plantas, a correlação deste contaminante quando na presença de metais pesados e nas questões de saneamento. Nos estudos buscam-se espécies de plantas acumuladoras e investigam-se parâmetros físicos e químicos do meio que influenciem essa acumulação de fluoreto.

**Palavras-chave:** análises bibliométricas, flúor, desfluoretação, fluorose, plantas acumuladoras.

## FLUORIDE CONTAMINATION IN WATER AND THE STRATEGY OF PHYTOREMEDIATION FOR THE TREATMENT: A REVIEW

### Abstract

The occurrence of high concentrations of fluoride in water, whether from natural processes or human activities, is a modern challenge. Long-term exposure to inappropriate concentrations of fluoride in water leads to a high incidence of fluorosis on the population and hence it becomes a public health concern. Traditional techniques for fluoride removal are commonly complex and expensive, while phytoremediation is considered simple, less expensive and suitable for unprivileged areas, including those far from urban areas, *i.e.* in a decentralized manner. In regards of fluoride, phytoremediation has not been widely explored yet as shown by the small number of publications about this topic. Thus the goal of this review was to gather bibliometric data about phytoremediation of fluoride and to present information like countries that publish more research, number of publications throughout the years, co-occurrence of keywords and more. *Scopus* and *Web of Science* were the databases selected to search for publications and to get information about the scenario of publications. The VosViewer software was also used for mapping and clustering terms from the dataset. A systematic review was done based on the findings from the bibliometric evaluation. India is the leading country regarding the number of publications about phytoremediation of fluoride, which is expected considering the high incidence of fluorosis on the population. Although the number of published research remains discreet, it has increased in the last five years. The co-occurrence map generated by VosViewer showed three clusters. The first cluster reunited terms related to the effects of fluoride on plants metabolism, while the second one brought together researches where fluoride was assessed in association with heavy metals. As for the third cluster it was possible to observe terms related to sanitation matters. The studies are mainly focused on finding accumulator species and physicochemical features that influence the uptake of fluoride by plants.

**Keywords:** bibliometric analysis, fluorine, defluoridation, fluorosis, accumulator plants.

## 1 INTRODUÇÃO

Quando se trata de abastecimento de água, muitos países e regiões do mundo enfrentam problemas de quantidade e/ou qualidade deste recurso natural. Fornecer água em condições apropriadas de consumo a uma população de aproximadamente 8 bilhões de pessoas, garantindo segurança hídrica a todos, é um desafio diário (ONU, 2015; Wang *et al.*, 2016). A qualidade da água é reflexo das condições naturais do meio e da ocupação humana e suas respectivas atividades na bacia hidrográfica em questão (Von Sperling, 2014).

O flúor, por exemplo, é um elemento bastante recorrente na natureza e sua presença na água é um dos desafios da sociedade moderna a ser superado. Dividindo opiniões no meio científico, o flúor, embora em pequenas concentrações seja benéfico à saúde humana, em níveis elevados se torna um problema de saúde pública, culminando em elevada incidência de fluorose nas populações, entre outras mazelas. Sob a forma do íon fluoreto ( $F^-$ ), torna-se presente na água por rotas naturais (intemperismo de material geológico) ou antrópicas (e.g. despejos industriais). A Organização Mundial da Saúde recomenda valor máximo de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto na água. Para sistemas públicos de abastecimento, quando um manancial de captação não contém fluoreto ou o apresenta em concentrações muito baixas, a adição de flúor (fluoretação) é prevista por lei no Brasil seguindo-se algumas regras. Em contrapartida, há cenários, não raros, em que muitos mananciais apresentam concentrações superiores que, idealmente, deveriam passar por adequação.

Embora haja métodos tradicionais de desfluoretação de água para quando os níveis de fluoreto são inapropriados, esses métodos são de alto custo e complexa operação (Solanki *et al.* 2021). Dessa forma, é necessário que se busquem soluções menos onerosas, porém eficientes, para adequar os níveis de fluoreto na água quando este se torna um problema para o abastecimento das populações, em especial àquelas que não tem acesso a mananciais alternativos ou não dispõem de grandes recursos. Técnicas de tratamento, mais simples e baratas, para melhorar a qualidade das águas estão sob incessante investigação. Uma dessas alternativas é a fitorremediação (Kaur *et al.* 2019).

As estratégias de fitorremediação despontam como alternativas aos tratamentos convencionais com vantagens de serem esteticamente mais agradáveis, além de serem consideradas tecnologias mais limpas e menos onerosas (Tangahu, 2011). Dentre outras vantagens cita-se a preservação da estrutura e textura natural do solo, quando é o caso deste

meio estar envolvido, além de favorecer o desenvolvimento da sua biomassa microbiana (Huang, 2004). A luz solar atua como principal fonte de energia utilizada pelo sistema, sendo uma estratégia rápida e passível de ser aplicada em locais onde as técnicas tradicionais têm difícil alcance devido ao dispendioso custo e entraves físicos da área (Kadlec e Wallace, 2009). As tecnologias que envolvem processos naturais, empregando organismos vivos e energia solar, disseminam-se cada vez mais, se sobrepondo às tecnologias altamente mecanizadas, especialmente se passíveis de serem utilizadas de forma descentralizada, *in situ* (Sundaravadivel e Vigneswaran, 2010).

Isto posto, objetivou-se com esta revisão abordar as questões envolvendo a presença de fluoreto na água sob os aspectos da saúde pública e ambiental, bem como reunir pesquisas e realizar análise bibliométrica acerca da fitorremediação como estratégia de tratamento deste contaminante apresentando os achados da ciência até o presente momento.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A fim de se verificar o cenário de publicações a respeito do objeto de estudo, foram realizadas buscas com termos em inglês em duas bases de dados: *Web of Science (Clarivate Analytics)* e *Scopus (Elsevier)*. Essas bases de dados fornecem bastantes informações como o número de publicações relacionadas ao termos de busca por ano, por países, por área, tipo de documento, revista, idioma e afiliação.

Os termos selecionados para a busca nas bases foram **fluoride**, **fluorine** e **phytoremediation**. Tais termos equivalem no português a fluoreto, flúor e fitorremediação, respectivamente. Outros termos relacionados à palavra **phytoremediation** foram testados nas buscas, como **phytoextraction**, **phytodegradation**, **phytostabilization**, **phytovolatilization**, **phytofiltration** e **rhizofiltration**. Entretanto, a inserção dos mesmos não incorreu em incremento nos resultados obtidos. Dessa forma, seguiu-se apenas com os três termos inicialmente mencionados, sendo que a busca foi configurada para retornar documentos contendo tais palavras no título da obra, resumo e palavras-chave. Não foram empregadas restrições de período de publicação na busca, isto é, foi considerado todo o intervalo de tempo disponível nas bases até o momento desta pesquisa. Os operadores booleanos **AND** e **OR** foram empregados para organizar e filtrar os resultados das buscas de forma que a pesquisa foi realizada com a expressão “(fluoride OR fluorine) AND phytoremediation”. Assim, a busca retornou resultados que obrigatoriamente incluíram o termo **phytoremediation** em concomitância seja com **fluoride** ou com **fluorine**. O banco de dados obtido em cada base foi utilizado para se avaliar os documentos em relação ao ano de publicação, país de origem e afiliação, autores com maior número de publicações, área das pesquisas (segundo categorização das próprias bases) e idiomas de publicação.

A base de dados que retornou o maior número de arquivos foi selecionada para a criação de mapas bibliométricos no programa *VosViewer* (versão 1.6.12), aplicando metodologia proposta por Souza et al. (2019). O programa consiste em introduzir-se banco de dados, obtidos a partir de buscas de termos em bases de dados, baixado no formato CVC (Excel) para criar mapas de agrupamentos, também chamados de *clusters*. Tais mapas apresentam informações como frequência de termos e coocorrências, coautoria, citação, entre outros, apresentando forças de relação entre os itens. O banco de dados selecionado incluiu todas as informações disponíveis pela base de dados sobre os documentos encontrados, com exceção apenas das

informações de financiamento da pesquisa. A partir dele foram gerados mapas de coocorrência e coautoria.

O mapa de coocorrência foi produzido considerando todas as palavras-chave presentes nos documentos, mas limitado a palavras que ocorreram pelo menos 3 vezes. As palavras que atenderam a este critério foram filtradas excluindo-se termos repetidos ou que não agregavam na análise, por exemplo *article*, *priority journal*, *review*, entre outras. Já o mapa de coautoria foi produzido sem número mínimo de documentos por autor, mas limitou-se àqueles com pelo menos 3 citações no(s) trabalho(s) publicado(s).

O método de normalização adotado para geração dos mapas foi a associação forte, uma medida de similaridade probabilística para normalizar dados de coocorrência recomendado pelos desenvolvedores do programa. Tal método considera a razão entre o número observado de coocorrências de dois objetos e o número esperado de coocorrências quando se supõe que estes objetos são estatisticamente independentes (Eck e Waltman, 2009).

Por fim, após análises bibliométricas foi realizada uma revisão sistemática para os dados obtidos com o objetivo de discorrer sobre os documentos encontrados, em ambas as bases e outras, e apresentar, assim, estado da arte sobre o tema. Além disso, foram apontados os desafios e potencialidades nos quais ensejam as pesquisas para o futuro.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Análise bibliométrica**

Os resultados das buscas pelos termos “(fluoride OR fluorine) AND phytoremediation” geraram um acervo de 67 arquivos na base de dados da *Scopus* e de 55 da *Web of Science*, o que pode ser considerado um número restrito de publicações acerca desta temática. Dentro desses bancos, 82% (55 itens) e 89% (49 itens), respectivamente, representam artigos originais, sendo os remanescentes, artigos de revisão, capítulos de livro, trabalhos publicados em congressos e editoriais. Apenas 3 documentos não estão publicados na língua inglesa, sendo 2 deles na *Scopus* (um em chinês e outro em português) e o outro na *Web of Science* (em russo). A principal área dos estudos publicados, segundo categorização das próprias bases, são as Ciências Ambientais (*Environmental Sciences*) para ambas as bases (Fig. 2.1). Figuram também entre as áreas mais relevantes, as Ciências Agrárias, Recursos Hídricos, Química, Toxicologia e Botânica.

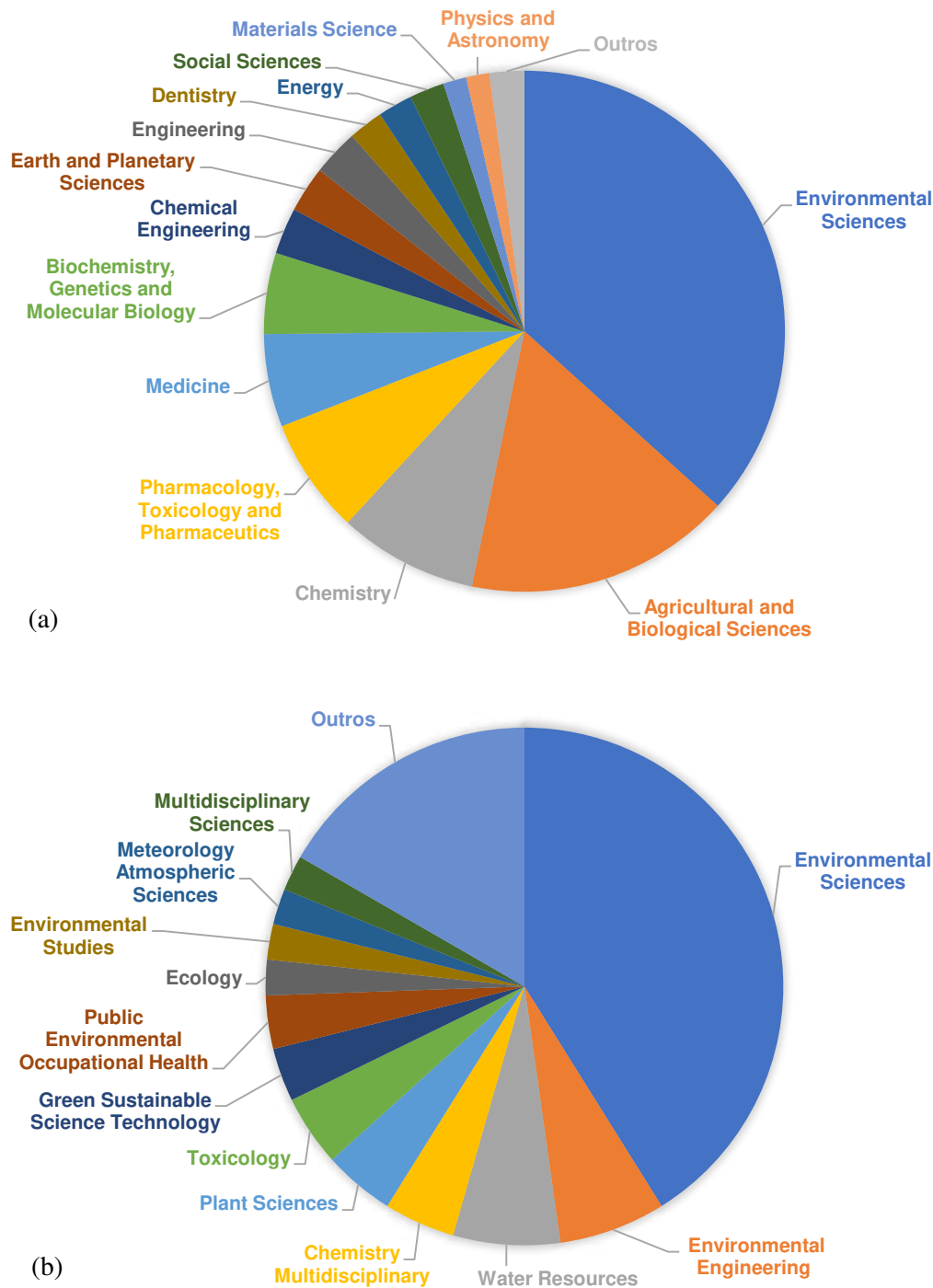


Figura 2.1 - Área de estudo das publicações obtidas nas bases de dados (a) Scopus e (b) Web of Science para a o termo de busca “(fluoride OR fluorine) AND phytoremediation” segundo categorização das próprias bases.

A Índia é, de maneira isolada, o país com o maior número de publicações referentes à fitorremediação de fluoreto, seguida de China e Estados Unidos para ambas as bases (Fig. 2.2). Os seis primeiros autores com maior número de publicações, também nas duas bases, são indianos, ou estão afiliados a instituições na Índia. Suphiya Khan e Vinay Sharma aparecem

com mais publicações, 6 cada, indexadas na *Scopus* e *Web of Science*, respectivamente. Alguns destes trabalhos resultam de parceria destes dois autores. É natural que a Índia se aplique veementemente em pesquisas sobre a descontaminação de águas com elevadas concentrações de fluoreto visto que o país enfrenta um grave problema de saúde pública devido à alta incidência de fluorose na população (Khairnar et al., 2015). A região localiza-se em uma das áreas conhecidas como cinturões do fluoreto (*fluoride belts*). Os cinturões delimitam regiões onde as rochas são ricas em fluoreto e, dessa forma, os processos de intemperismo atuantes, bem como a exploração mineral, terminam por desprender grandes quantidades deste elemento no solo e nos corpos hídricos (Chowdhury et al., 2019). O Brasil compartilha do quarto lugar com outros países em número de publicações em ambas as bases, embora haja 3 documentos na *Scopus* e 2 na *Web of Science*.

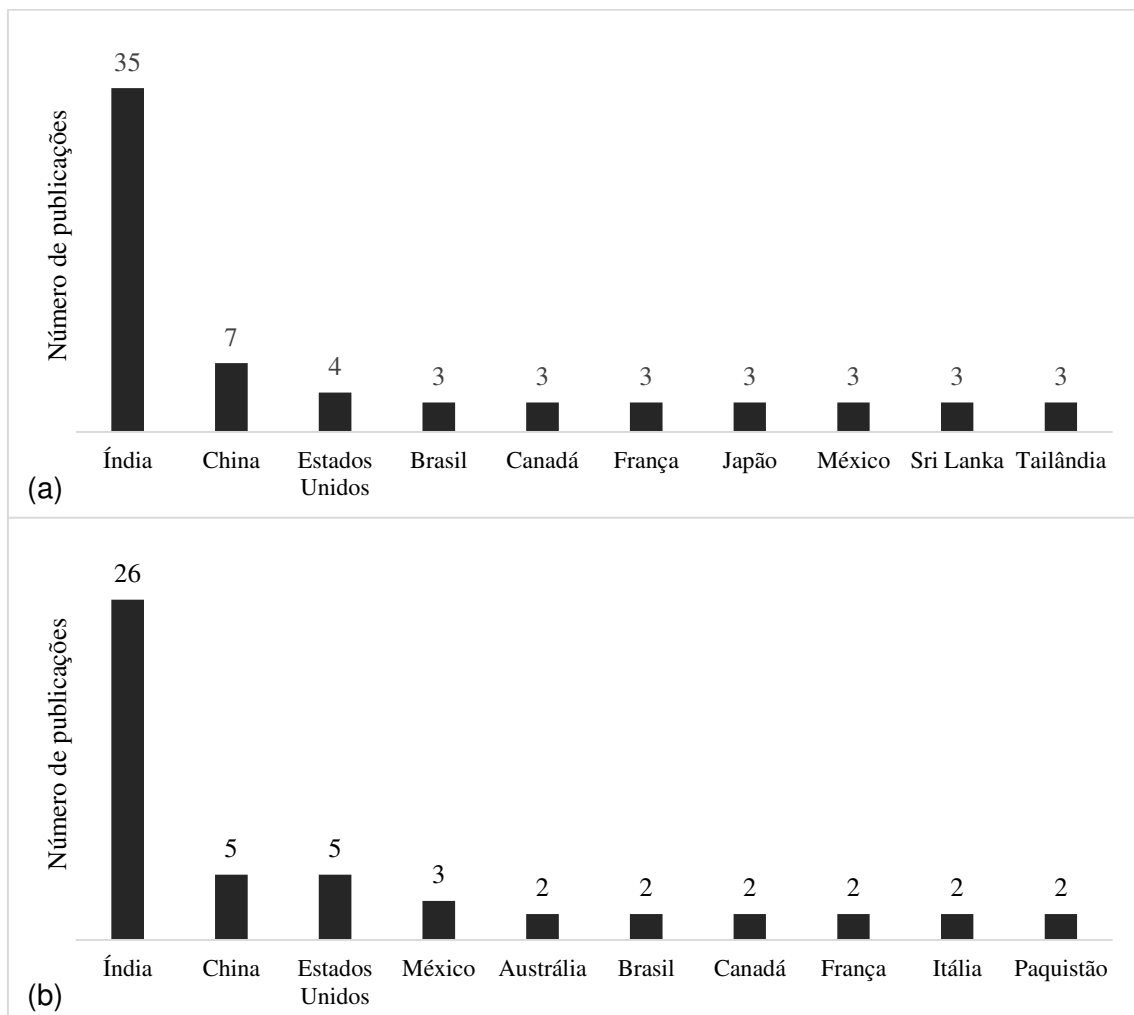


Figura 2.2 – Países com o maior número de publicações no tema fitorremediação de fluoreto de acordo com as bases de dados da (a) Scopus e (b) Web of Science.

As publicações menos recentes sobre fitorremediação de fluoreto presentes nas bases aqui trabalhadas datam de 2000 e 2003 para *Scopus* e *Web of Science*, respectivamente, sendo o ano com maior número de publicações, até o momento, o de 2018 para ambas (Fig. 2.3). Os dados revelam, também, que de 2015 até o presente o número de pesquisas em torno do tema tem crescido. Esses são indícios que a estratégia de se utilizar plantas para remediação de meios contaminados com fluoreto é uma abordagem bastante recente. A fitorremediação é um processo que já vem sendo estudado há algumas décadas, embora também seja considerada emergente, e há outras formas, inclusive consolidadas, de se remover fluoreto da água, apesar de complexas e caras, logo, por muitas vezes, inacessíveis (Boukhris et al., 2015; Sinha et al., 2003). A busca por tratamentos relativamente mais simples e baratos, mas ainda sim razoavelmente eficientes e passíveis de serem aplicados de forma descentralizada, tem ocupado espaço relevante nas pesquisas que se dedicam à universalização do saneamento (Kadlec e Wallace, 2009; Matos e Matos, 2017). Supõe-se que este também esteja se tornando o caso em torno da presença de fluoreto no meio e seus riscos correspondentes à saúde humana e ao ambiente.

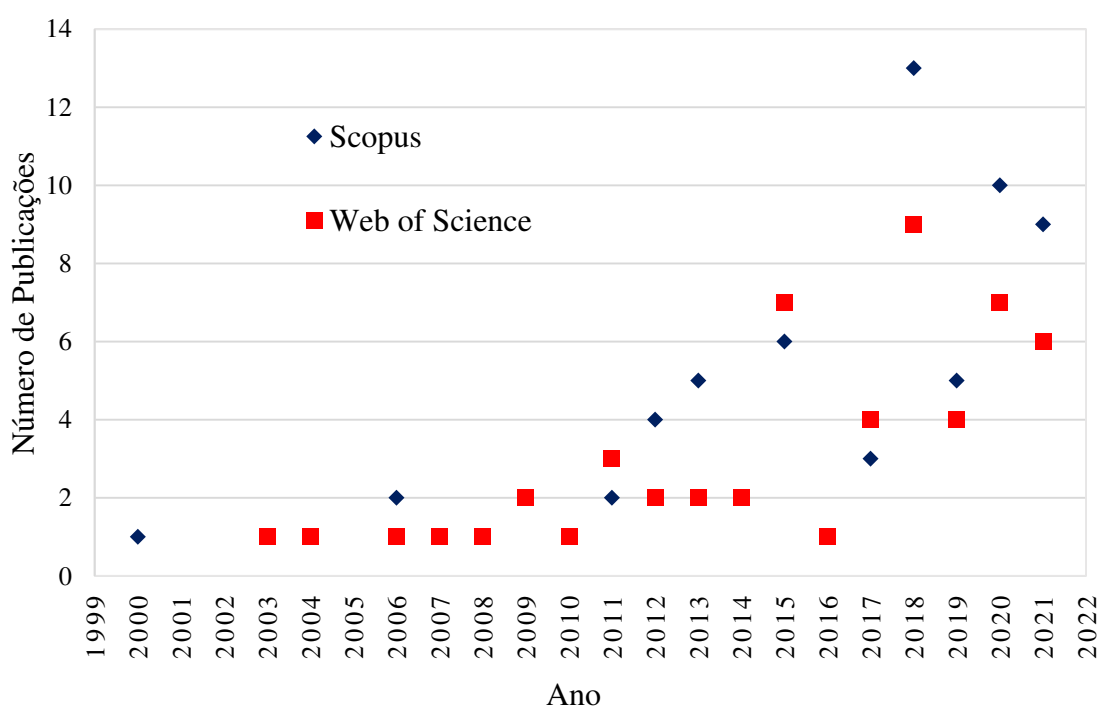


Figura 2.3 – Número de publicações sobre fitorremediação de fluoreto ao longo dos anos nas bases de dados da *Scopus* (azul) e *Web of Science* (vermelho).

Embora haja arquivos em comum, alguns documentos aparecem apenas em uma base ou outra. Como há uma limitação do *VosViewer* em se somar bancos de dados adquiridos de bases distintas, para a geração dos mapas de agrupamentos (*clusters*) foi selecionado o banco com maior número de documentos retornados na busca. Dessa forma, foi adquirido o banco de dados gerado pela *Scopus* e as análises subsequentes se deram em torno deste banco.

Na análise de coocorrência de termos, 130 termos atenderam ao critério de aparecerem pelo menos 3 vezes dentro do banco de dados. Após exclusão de termos repetidos e irrelevantes, este número foi reduzido a 110 termos que se distribuíram em 5 clusters. Entretanto, foi percebida certa afinidade entre os termos que compunham os clusters e, dessa forma, reduziu-se o mapa a 3 agrupamentos manipulando a ferramenta de resolução do programa que congrega agrupamentos (Fig. 2.4).

*Fluoride* e *phytoremediation* foram os termos que ocuparam o centro do mapa, estando bem próximos um do outro, embora tenham sido agrupados em *clusters* diferentes. Eles apresentaram maiores frequência e força de relação com os termos restantes, o que é esperado, uma vez que foram as palavras-chave utilizadas na busca para obtenção do banco de dados. O termo *fluorine*, também utilizado na busca, apareceu em menor frequência e no mesmo agrupamento que *phytoremediation*. Os átomos de F existem basicamente sob a forma aniônica de fluoreto (F<sup>-</sup>), sendo sua forma livre praticamente inexistente (Howe-Grant, 1995). Dessa forma, os trabalhos dão preferência ao termo *fluoride* (fluoreto) em vez de *fluorine* (flúor). Desconsiderando-se os termos de busca, os três termos com maior número de ocorrências foram, nesta ordem, *bioremediation*, *nonhuman* e *bioaccumulation*, todos eles no mesmo agrupamento que o termo *phytoremediation*.

O agrupamento em verde evidenciando termos como bioacumulação, metabolismo, clorofila, raízes, toxicidade, entre outros, aponta que este cluster se resume em estudos focados no desempenho das plantas e nos efeitos causados pelo fluoreto na saúde e metabolismo das mesmas (Calabrese; Agathokleous, 2021; Karmakar et al., 2016; Karmakar et al., 2018; Khandare et al., 2021; Koblar et al., 2015; Rodrigues et al., 2020; Saini et al., 2012; Saini et al., 2013; Siahouei et al., 2020; Singh; Verma, 2013; Sinha et al., 2000; Zhang, Chen, 2020; Zhao et al., 2015). É importante, na investigação de espécies tolerantes e acumuladoras de um contaminante, que se avalie como este adentra na planta, como se comporta nos seus tecidos e que efeitos causa, sejam morfológicos, anatômicos, enzimáticos, em quais órgãos é acumulado, como a planta reage ao estresse causado e se ela o elimina, como o faz. As espécies de plantas

que apresentam altas taxas de assimilação de um determinado contaminante sem sofrer danos severos são dadas como espécies acumuladoras, sendo as mais ideais para a fitorremediação deste (Boukhris et al., 2015; Gadi et al., 2020; Khandare et al., 2017; Weerasooriyagedara et al., 2020).

No agrupamento azul, é possível observar termos referentes a metais e semimetais (arsênio, cádmio, cobre, cromo, manganês, níquel) e solos. Dessa forma este agrupamento indica pesquisas em que a fitorremediação de fluoreto, tanto na água quanto no solo, foi estudada em conjunto com a presença de outros contaminantes, especialmente metais, uma situação muito comum para águas residuárias provenientes de atividades industriais (Ahila et al., 2021; Burezq e Aliewi, 2018; Calabrese e Agathokleous, 2021; Gadi et al, 2020; Gallon et al., 2004; Prasad, 2019; Thakur et al., 2021; Yadav et al., 2018, Yang et al., 2021). As atividades antrópicas como a indústria metalúrgica, petroquímica, vidreira, de fertilizantes e de pigmentos, são agentes de emissão de fluoretos tanto na forma de efluentes líquidos quanto gasosos (Davis et al., 2016; Sant'Anna et al., 2012; Santos et al., 2013).

O agrupamento vermelho se forma em um conjunto de termos relacionados ao saneamento e saúde ambiental e humana ao apontar termos como desfluoretação, qualidade de água, tratamento de água, poluição de água subterrânea, potabilidade, restauração ecossistêmica, monitoramento ambiental, desenvolvimento sustentável, atividades antrópicas e recuperação ambiental. A presença de fluoreto nas águas para consumo, independentemente da origem, está relacionada não somente a graves cenários de acometimento de fluorose, mas também a outros efeitos adversos na saúde (Ghaderpoori et al., 2019). A situação é ainda mais preocupante quando determinadas populações, especialmente as rurais ou mais pobres, dependem exclusivamente de manancial, superficial ou subterrâneo, em que a água é rica neste elemento, que não raro coocorre com outros contaminantes, e.g. metais (Maity et al., 2021). Dessa forma, é indispensável que se busquem técnicas de desfluoretação que possam também atender a comunidades distantes dos grandes centros ou carentes de recursos financeiros e de acesso à assistência em saúde (Maity et al., 2021; Sundaravadivel e Vigneswaran, 2010). Paralelamente a isso, os instrumentos de regulamentação e fiscalização também cumprem importante papel no controle e monitoramento da qualidade da água e no lançamento de despejos sendo ainda mais urgentes em regiões ou países com políticas ambientais e de saúde limitadas (WHO, 2017).



Para o mapa de coautoria, gerado para autores com pelo menos 3 citações em seus trabalhos independentemente do número de trabalhos por autor, 155 dos 245 autores atenderam ao critério mínimo de citações, se distribuindo em 31 agrupamentos isolados, isto é, sem relações uns com os outros, contendo entre 2 e 16 autores (Fig. 2.5). Embora haja colaboração entre os pesquisadores alocados em um mesmo *cluster* para um ou mais trabalhos, essa colaboração não se dá fora destes *clusters*, indicando pouca ou nenhuma colaboração entre grupos de pesquisa. Ao se avaliar as instituições e países dos autores que compõe um mesmo cluster, percebe-se que os mesmos são, no todo ou em maior parte, filiados à mesma instituição; ou são de um mesmo país, podendo ser provenientes de mais de uma instituição; ou são da mesma subárea do conhecimento. Isso revela que a cooperação entre países, subáreas e até mesmo instituições ainda é tímida, o que pode ser mais um indício de que o tema ainda é recente e com muito a se explorar, inclusive em relação à construção de redes de colaboração. Dentre os trabalhos produzidos no Brasil, não foi observada colaboração internacional.

Os três autores com mais publicações, mais citações e que mais colaboraram com outros autores estão dispostos na Tabela 2.1. Suphiya Khan (Banasthali University) ocupa o primeiro ou segundo lugar dentre estes três quesitos até o momento desta pesquisa, ou seja, está entre os que mais publicaram, mais foram citados e mais se engajaram com outros pesquisadores, embora dentro do mesmo agrupamento, de acordo com o observado no mapa (Figura 2.5).

Tabela 2.1 – Autores com maior número de publicações, citações e colaborações.

	<b>Publicações</b>	<b>Citações</b>	<b>Colaborações</b>
<b>1°</b>	S. Khan (6)	S. Khan (82)	I. Laffont-Schwob, P. Prudent (16)
<b>2°</b>	V. Sharma (5)	R. Kothari, V. Kumar, R. Prasad, D. P. Singh (81)	S. Khan, V. Sharma (11)
<b>3°</b>	M. Baunthiyal (4)	M. Baunthiyal (80)	M. Vithanage* (9)

Obs: parênteses indicam o número do(s) autor(es) no quesito da coluna. \*Este autor dividiu a terceira posição com outros 18 autores, mas foi selecionado por ter mais citações e trabalhos.

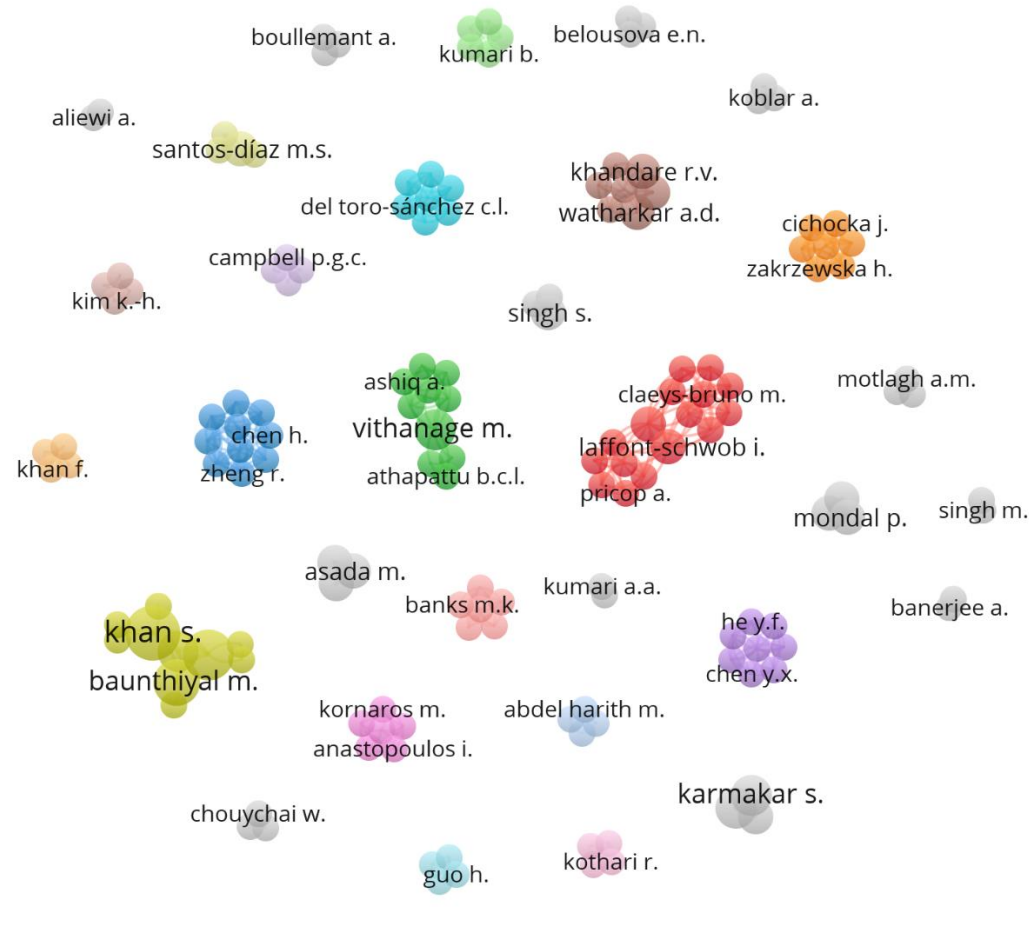


Figura 2.5 - Mapa de cluster acerca da coautoria dos documentos reunidos no banco de dados da Scopus.

### 3.2 Revisão Sistemática

O fornecimento de água tratada no Brasil ainda não atingiu cobertura total, de acordo com dados do Sistema Nacional de Informações em Saneamento (SNIS, 2019). Parte da população brasileira, cerca de 16%, ainda não tem acesso ao serviço de tratamento e distribuição de água. O tratamento da água bruta, por meio de processos de clarificação, desinfecção e fluoretação, visa fornecer à população uma água segura e de qualidade que reduza a incidência de doenças vinculadas a este meio e os problemas de saúde de uma forma geral.

O processo de fluoretação da água, iniciado em 1930 nos Estados Unidos, é tema controverso e polêmico, ainda bastante debatido no meio acadêmico acerca dos benefícios e malefícios. Na vertente favorável ao processo, na qual se posiciona a Organização Mundial de Saúde, argumenta-se que em pequenas concentrações, o flúor traz benefício à saúde humana, em especial às crianças, promovendo o endurecimento da matriz mineral dos dentes e reduzindo a incidência de cáries e perdas dentárias. Nos Estados Unidos, a fluoretação foi, inclusive, considerada um dos marcos da saúde pública do último século. Já na vertente contrária, ao flúor são associados efeitos tóxicos crônicos como redução de QI, câncer, fluorose, distúrbios da tireoide e de imunotoxicidade, entre outros (Cheng et al., 2007; Ghaderpoori et al., 2019; Rabb-Waytowich, 2009).

No Brasil, a fluoretação como uma das fases de tratamento de água, caso necessária, é exigência do Ministério da Saúde sob a Lei Federal 6050 de 1974, regulamentada pelo Decreto nº 76872 de dezembro de 1975. As normas e padrões sobre a fluoretação da água dos sistemas públicos de abastecimento para consumo humano estão previstas na Portaria GM/MS 888 de 4 de maio de 2021. Nesta, o parágrafo 1 do artigo 36 estipula que os valores recomendados para concentração de íon fluoreto devem observar o anexo XXI da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, que, por sua vez, foi originada na Portaria nº 635/Bsb de 26 de dezembro de 1975. Nesta portaria, seguem instruções de aplicação de flúor na água de acordo com o composto químico utilizado, que podem ser fluossilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), ácido fluossilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), fluoreto de sódio ( $\text{NaF}$ ) ou fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), também conhecido como fluorita.

Também são levadas em consideração para o cálculo da dose de flúor as médias das temperaturas máximas do ar (Tabela 2.2). A temperatura do ar está diretamente relacionada com a ingestão média diária de água da comunidade local, sendo que em locais com médias de temperatura máxima mais elevadas as pessoas bebem mais água e vice-versa. Dessa forma, é

necessário adequar as doses de flúor a serem adicionadas à água para que se respeite a ingestão diária máxima deste elemento pelo consumidor (Vithanage e Bhattacharya, 2015). Essa medida reduz riscos crônicos de saúde acarretados por dosagens excessivas de flúor por longos períodos de exposição.

Tabela 2.2 – Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto em função da média das temperaturas máximas diárias (Portaria de Consolidação nº 5/2017)

Médias das temperaturas máximas diárias do ar °C	Limites recomendados para a concentração de íon fluoreto em mg L <sup>-1</sup>		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10 ~ 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 ~ 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 ~ 17,7	0,8	1,3	1,0
17,8 ~ 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 ~ 26,3	0,7	1,0	0,8
26,4 ~ 32,5	0,6	0,8	0,6

Na classificação dos corpos hídricos prevista na Resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) é estabelecido para enquadramento em quaisquer classes de água dentro dos três tipos (doces, salobras e salinas) um valor de 1,4 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto total. Já a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os padrões de potabilidade de água para consumo humano, estipula um valor máximo permitido (VMP) de 1,5 mg L<sup>-1</sup> de íon fluoreto, mesmo valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) da ONU e pela Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS). Na Lei Federal 6050 é instituída a aplicação de flúor "tendo em vista, entre outras condições específicas, o teor natural de flúor já existente e a necessária viabilidade econômico-financeira da medida". Visto isso, é reconhecido que o flúor já possa estar presente nos mananciais de captação de água.

O flúor (<sup>19</sup>F) é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica e pertence à família dos halogênios, grupo 17 ou 7A, sendo o não-metal mais reativo. Em razão de seu átomo apresentar tamanho reduzido, o flúor tem facilidade de se acomodar em torno de outros átomos sendo capaz de se ligar com todos os outros elementos, incluindo os gases nobres, e com

moléculas orgânicas ou inorgânicas. De valência -1 e alto potencial oxidante, o flúor é capaz de levar outros elementos ao estado máximo de oxidação (Howe-Grant, 1995).

Os átomos de F são amplamente encontrados na natureza combinados com outros elementos sob a forma aniônica de fluoreto, sendo sua forma livre praticamente inexistente. Compõe cerca de 0,065% da crosta terrestre, 13<sup>o</sup> mais abundante, e é encontrado principalmente na constituição de rochas com os minerais fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) e criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) (Howe-Grant, 1995). O fluoreto, bem como os outros haletos, é altamente estável devido à sua última camada estar completa com 8 elétrons ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ). A demanda de energia para alterar este estado do flúor é muito elevada. Logo, este íon é relativamente não reativo e dificilmente sofre alterações químicas (Banks et al., 1986; Henry e Mcfarland, 2017; Tylenda et al., 2003). Em soluções aquosas, o pKa do ácido fluorídrico (HF) e o pKb do fluoreto (F<sup>-</sup>) são, aproximadamente, 3,4 e 10,5 (Hong et al, 2016; Zhou et al., 2016). Considerando que a faixa de pH dos corpos d'água não ultrapassa esses limites (Von Sperling, 2014) a maior porção de flúor em uma amostra de água está na forma do íon fluoreto. A fração orgânica que apresenta este elemento é geralmente muito baixa e dificilmente detectada, apesar de constituírem compostos de elevada persistência em razão da forte ligação carbono-flúor (Giesy e Kannan, 2002; Wagner et al., 2013). Dessa forma, as estimativas da presença de flúor em amostras ambientais se dão basicamente pela análise de fluoreto (Ozsvath, 2009).

Em rochas, de forma geral, as concentrações de flúor variam de 100 a 1300 mg kg<sup>-1</sup>, ao passo que em solos esses teores estão na faixa de 20 a 500 mg kg<sup>-1</sup>, exceto em casos em que o solo esteja sujeito a aportes provenientes de atividades antrópicas (Ozsvath, 2009). A desagregação e o intemperismo dessas rochas deslocam este elemento para corpos de água, especialmente os subterrâneos em que se detectam concentrações médias de 3 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>, mas podendo chegar a mais de 20 mg L<sup>-1</sup> em certas regiões do mundo (Hem, 1985; Oh et al., 2012). Nos solos e em sedimentos, do teor total de flúor, apenas uma mínima fração está livre na solução do solo e, assim, sujeita a lixiviação e escoamento subsuperficial. Apesar de aniônico, o fluoreto é fortemente retido pelo solo e por sedimentos, especialmente aqueles com alto teor de ferro, alumínio e manganês, ou seja, solos oxidícos (Gao et al., 2012; Tylenda et al., 2003). Ainda assim, os processos de lixiviação e escoamento superficial e subsuperficial são grandes responsáveis por deslocarem compostos de flúor aos corpos d'água (Tylenda et al., 2003).

As concentrações de flúor na coluna de água e sua partição entre sedimentos, solo, solução do solo e organismos pode sofrer influência de fatores como dureza, pH e alcalinidade

da água e sólidos dissolvidos totais (Jha et al., 2011; Viswanathan et al., 2009). Compostos como cálcio e magnésio, abundantes na água do mar e outras águas salinas ou salobras, silício e fosfatos, entre outros, formam combinações insolúveis com o flúor formando precipitados (Singh et al., 2018; Tylenda et al., 2003; Zhou et al., 2016).

Outra forma de entrada de flúor em sistemas aquáticos decorre de atividades antrópicas nas quais a emissão de efluentes de origem industrial, como a produção de fertilizantes, alumínio, cerâmica, plásticos, vidros, corantes, indústria petroquímica e de galvanoplastia, entre outras, aportam fluoretos na água (Davis et al., 2016; Santos et al., 2013). A Resolução 430/2011 do CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água, permite um aporte máximo de íon fluoreto de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

As atividades antrópicas também são responsáveis por emissões atmosféricas de flúor, basicamente na forma gasosa de HF ou ligado a material particulado fino (Sant'Anna et al., 2012). Porém, atividades vulcânicas também aportam este elemento na atmosfera. As emissões gasosas ou particuladas de flúor eventualmente se precipitam no solo ou água por processos de deposição seca e úmida (chuva), o que contribui para as quantidades deste elemento nestes sistemas (Hong et al., 2016; Tylenda et al., 2003). Para Ozsvath (2009), os incrementos atmosféricos de flúor costumam ser, entretanto, insignificantes, salvo quando o sistema em questão está muito próximo de fontes emissoras.

As estações de tratamento de esgoto, através de seus processos, não são capazes ou não se concentram em remover o fluoreto presente na água residuária. O ânion, inclusive, pode se tornar até inconveniente por dificultar o processo de produção e oxidação de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) em sistemas anaeróbios ao formar moléculas de  $\text{CH}_3\text{F}$  (fluoreto de metila) e ao promover efeitos inibitórios da atividade microbiana (Dalby et al. 2020; Frenzel; Bosse, 1996; Ochoa-Herrera et al. 2009). Portanto, o fluoreto é devolvido aos rios que à jusante passarão por nova captação para consumo humano.

Embora seja vantajoso em pequenas concentrações, a presença de flúor em excesso na água de abastecimento promove, entre outros problemas de saúde, a fluorose. Este distúrbio se resume na calcificação nos ossos e esmalte dental, como consequência da ingestão excessiva ou continuada de pequenas doses diárias de flúor, promovendo matrizes ósseas porosas e, portanto, mais fracas (Sari et al., 2004). A incidência de fluorose é amplamente relatada na literatura como revela Sinha et al. (2003) e, de acordo com Ghaderpoori et al. (2018) cerca de 200 milhões de pessoas no mundo estão expostas a altas concentrações de fluoreto. De acordo

com a OMS (2001) há cinturões de águas ricas em flúor com origens geológicas no oriente médio e norte da África e algumas regiões do Japão e da América, em que altos índices de fluorose foram relatados. No Brasil, comunidades mais acometidas pelo distúrbio também foram reportadas na literatura como mostra a compilação de dados feitas por Sari et al. (2004). Foram observados casos graves de acometimento de mais de 80% da população local onde captava-se água subterrânea com concentrações de flúor de até 21 mg L<sup>-1</sup>. Em Boletim Epidemiológico do Ministério da Saúde (2015) foi observado para dados coletados nas capitais brasileiras entre 2010 e 2013 que 1,6% das amostras (de 305.448) da saída do tratamento de água e 10,5% das amostras (de 62.648) da rede de distribuição estavam acima do padrão estabelecido (1,5 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto). Macapá, Fortaleza, Aracaju e Florianópolis foram capitais que se destacaram no número de amostras de água com teor de fluoreto acima do recomendado, segundo o boletim.

O acesso a mananciais de água em condições próprias para abastecimento humano pode ser limitado em muitas comunidades e regiões, sendo necessário trabalhar com o recurso disponível e torná-lo apropriado. Locais dependentes de águas subterrâneas que tipicamente apresentam concentrações de fluoreto acima das recomendadas necessitam de remover o excesso deste composto antes do consumo da água. Como tentativas de remoção de flúor (fluoreto) em excesso, várias técnicas são conhecidas: adsorção, precipitação, eletrofoculação, uso de membranas, entre outros. Essas técnicas, entretanto, têm custo elevado ou produzem resíduos (lodo) difíceis de se reaproveitar ou fazer a devida disposição (Sinha et al., 2003). Há, portanto, a necessidade de se buscar técnicas que sejam economicamente mais viáveis e de mais fácil acesso e operação às variadas populações, incluindo comunidades rurais, na desfluoretação da água (Vithanage; Bhattacharya, 2015). Uma dessas alternativas é a fitorremediação.

A fitorremediação é uma abordagem emergente, que nas últimas décadas, devido à necessidade premente de encontrar métodos alternativos, evidenciou os benefícios da associação de microrganismos e plantas (Abhilash et al. 2009b; Boukhris et al. 2015; Kaur et al. 2019). A técnica utiliza essas associações para tratar *in situ* os poluentes por meio de processos de remoção, degradação e contenção, reduzindo o risco de contaminação em solos, sedimentos e águas superficiais e subterrâneas. É uma tecnologia crescente que pode fornecer um método efetivo de tratamento de muitas categorias de contaminantes tóxicos persistentes (Zavoda, 2001). As tecnologias envolvendo processos naturais que empregam organismos vivos e energia solar estão se sobrepondo às tecnologias altamente mecanizadas (Sundaravadivel; Vigneswaran, 2010).

A fitorremediação desponta como uma alternativa aos tratamentos convencionais com vantagens de ser esteticamente mais agradável, além de ser considerada uma tecnologia mais limpa e mais barata (Tangahu, 2011). Dentre as diversas vantagens pode-se citar a preservação da estrutura e textura natural do solo, quando este está presente, além de favorecer o desenvolvimento da sua biomassa microbiana (Huang, 2004). A luz solar atua como principal fonte de energia utilizada, e a tecnologia tem potencial de ser rápida e passível de ser utilizada em locais onde as técnicas tradicionais não podem ser aplicadas devido ao dispendioso custo e entraves físicos da área, além de também ser oportuna a áreas extensas (Kadlec; Wallace, 2009; Matos; Matos, 2017). No mais, o método tem se mostrado efetivo no tratamento *in situ* de uma variedade de contaminantes, inclusive os tóxicos e persistentes para despoluição de solos, água e ar (Ali et al. 2013; Boukhris et al. 2015; Bulak et al. 2014; Cassina et al. 2012; Farooq et al. 2015; Fässler et al. 2010; Khan et al. 2015; López et al. 2005; López et al. 2007; Sant'anna et al., 2012; Zavoda, 2001).

Em contrapartida, há também certas desvantagens do método que está sujeito às condições climáticas locais e sazonais. O bom desempenho das plantas depende, ademais, de sua tolerância aos contaminantes alvo, isto é, a toxicidade e a concentração das espécies químicas presentes no meio a ser remediado muito influenciam na saúde das plantas e suas capacidades de remoção. Isto pode implicar em respostas mais lentas do sistema em relação à descontaminação de um meio, uma vez que as plantas passam por período de adaptação àquelas circunstâncias promovidas pelos poluentes. No mais, em alguns casos, a disposição da biomassa produzida pode ser desafiadora e até problemática (Danh, 2009; Farraji et al., 2016; Lee et al., 2020).

Wetlands construídas, lagoas de macrófitas, revegetação de áreas desmatadas, são, entre outros, exemplos de estratégias de fitorremediação. Dentre os mecanismos observados na fitorremediação estão, entre outros: (I) fitoestabilização, no qual as plantas atuam na imobilização e precipitação de metais e outros contaminantes na zona radicular; (II) fitofiltração, em que as plantas funcionam como biofiltros, e absorvem, concentram e/ou precipitam os contaminantes; (III) fitovolatilização, em que as plantas absorvem os contaminantes transformando-os em formas mais voláteis e não tóxicas para liberá-los para a atmosfera e (IV) fitoextração, quando ocorre a absorção dos contaminantes pela rizosfera das plantas e subsequente translocação e acumulação na parte aérea. (Abhilash, 2009; Ghosh, 2005; Mendez, 2007).

Com relação ao fluoreto, estudos ao redor do mundo podem ser observados na literatura no que se refere à fitorremediação propriamente dita, especialmente as abordagens que buscam espécies acumuladoras e tolerantes deste elemento seja em solução, como os exemplificados na Tabela 2.3, ou no solo como os estudos de Boukhris et al. (2015), Gao et al. (2012), Jha et al. (2008), Jah et al. (2009), Koblar et al. (2015), Ruan et al. (2004), Singh et al. (1995), entre outros.

Embora não seja elemento essencial para as plantas, elas assimilam flúor presente no solo, água ou de emissões gasosas oriundas de atividades industriais (Jha et al., 2008; Jha et al., 2009; Sant'Anna-Santos et al., 2014). A absorção do íon fluoreto presente no meio ocorre passivamente através das raízes por processos de difusão, onde é distribuído tanto via simplástica quanto apoplástica para outras partes da planta ou via xilema até as folhas (Singh et al., 1995; Hong et al., 2016). Stevens et al. (1998) apontaram que a absorção de flúor pelas plantas está diretamente relacionada à sua especiação, que por sua vez é dependente do pH, e à atividade do íon fluoreto. A presença de outros ânions ou cátions, como cálcio, alumínio e boro, na solução também podem interferir nesse processo seja por formarem compostos insolúveis ou por influenciar na atividade do fluoreto (Ruan et al., 2004; Singh et al., 2018). Sinha et al. (2003) observaram, ainda, que o aumento da temperatura favoreceu a remoção de  $F^-$  por *Eichhornia crassipes*.

Embora os microrganismos constituam parte importante em processos de fitorremediação (Huang, 2004; Sundaravadivel e Vigneswaran, 2010), sua contribuição na remoção de fluoreto é aparentemente baixa. O fluoreto é um agente tóxico para muitas comunidades microbiológicas, mesmo em baixas concentrações (Ochoa-Herrera et al., 2009). Não à toa, este elemento está presente na composição de muitos produtos de higiene ou desinfecção, embora não mais que outros halogênios (ex: cloro) considerando sua complicada manipulação (Zhang et al., 2013). Rao & Pal (1978) apontaram que os elevados teores de flúor na camada superficial de solos próximos a indústrias de alumínio estão associados a menores taxas de decomposição de material orgânico nestes sistemas. O flúor foi rotulado como inibidor da atividade microbiológica dos microrganismos presentes no solo, o que refletiu no acúmulo de matéria orgânica.

Tabela 2.3 – Exemplos de trabalhos de fitorremediação de águas contendo fluoreto

Autores	Espécie	Concentração de F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Acumulação <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> )
Baunthiyal; Sharma (2012)	<i>Acacia tortilis</i>			1846,0
	<i>Prosopis juliflora</i>	5; 10; 15; 20; 50		3770,3
	<i>Cassia fistula</i>			2056,3
Camarena-Rangel et al. (2015)	<i>Camellia japonica</i>	0; 2,5; 5; 10	25 a 52	1000 a 1400
	<i>Saccharum officinarum</i>		39 a 92	1000 a 1200
Santos-Díaz; Pedraza (2010)	<i>Camellia japonica</i>		7,5	
	<i>Pittosporum tobira</i>	4	15	
	<i>Saccharum officinarum</i>		40	
Karmakar et al. (2015)	<i>Eichhornia crassipes</i>		12,7 a 28,2	214
	<i>Spirodela polyrhiza</i>	3; 5; 10; 20	9,8a 19,2	143
	<i>Pistia stratiotes</i>		15,4 a 23,9	193
Sinha et al. (2000)	<i>Hydrilla verticillata</i>	1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25	24,4	1892
Gandhi et al. (2013)	<i>Ipomoea aquatica</i>	10	37	
Khandare et al (2016)	<i>Nerium oleander</i>		51 a 98	370
	<i>Portulaca oleracea</i>	5; 10; 20; 30; 40; 50	73 a 78	340
	<i>Pogonatherum crinitum</i>		80 a 84	350

<sup>a</sup> Estão representados os maiores valores de acumulação (µg g<sup>-1</sup>) observados nos trabalhos mencionados

A maioria das plantas apresenta sinais de fitotoxicidade em baixas concentrações de flúor, sendo algumas espécies extremamente sensíveis à presença desse elemento no meio (Jha et al., 2009). Em contrapartida, apesar de o excesso de flúor promover efeitos negativos na maioria das plantas, algumas espécies são tolerantes a meios ricos neste elemento, sendo acumuladoras (Baunthiyal e Sharma, 2012; Stevens et al., 2000).

Em um estudo na Índia com 8 espécies arbóreas, foi observado por Baunthiyal e Sharma (2012) que *Prosopis juliflora* (algarobeira) possui grande potencial de acumular flúor em seus órgãos quando o solo ou água possuem grandes quantidades deste elemento. No México, Díaz e Pedraza (2010) investigaram 17 espécies tolerantes a F e HF e concluíram que apenas *Camellia japonica* (camélia), *Pittosporum tobira* (Pitósporo-japonês ou pau-de-incenso) e *Saccharum officinarum* (cana-de-açúcar) apresentaram boa eficiência na remoção de flúor do meio, até 40%.

As plantas aquáticas têm se mostrado boas remediadoras de micropoluentes. Elas são capazes de assimilar e atenuar as variações na concentração destes contaminantes no meio (Axtell et al., 2003; Williams, 2002; Gallon et al., 2004). Seu metabolismo é robusto e resistente a estresses abióticos variados, o que lhes confere potencial acumulador, além de serem de fácil acesso e manipulação. Também denominadas de macrófitas, são espécies vasculares de grande adaptabilidade ao meio e ao clima, capazes de prosperar em ambientes permanentemente ou periodicamente alagados. Elas podem ter suas raízes fixadas no fundo do leito ou serem flutuantes e, no geral, têm rápido ganho de biomassa, logo rápida proliferação (Kadlec; Wallace, 2009; Tanner, 1996). Tais plantas, são vastamente empregadas em estratégias de fitorremediação para tratamento de água, como as lagoas de macrófitas e são as mais comuns em wetlands construídas (Headley; Tanner, 2012; Matos; Matos, 2017).

Karmakar et al. (2018) empregando *Pistia stratiotes* (alface d'água) demonstraram que plantas aquáticas com potencial acumulador resistem a oscilações de pH sem sofrer grande variação na assimilação de um contaminante como o flúor. Isso também foi observado por Braga et al. (2021) em que, embora tenham obtido maiores remoções de fluoreto por *Landoltia punctata* em condições alcalinas (até 21%), boas remoções também foram alcançadas em pH abaixo de 7. Segundo estes dois grupos de autores, as plantas aquáticas são fáceis de se empregar por estarem facilmente disponíveis no ambiente. Apesar de a remoção de flúor pelas plantas ser inferior a tratamentos químicos, a fitorremediação, apontam, pode ser empregada com baixo custo e menor ou quase nenhuma geração de resíduos.

Embora as plantas aquáticas apresentem rápida propagação, elevadas concentrações de flúor no meio podem inibir os índices de germinação (Ram et al., 2009; Zwiazek e Shay, 1988). Mondal et al. (2017) observaram índices de germinação de *Oriza sativa* decrescentes conforme as concentrações de fluoreto no meio aumentaram. Para 5 mg L<sup>-1</sup> houve reduções de 1 a 7% na germinação, ao passo que para 20 mg L<sup>-1</sup>, as reduções variaram entre 12 e 19%. Como o flúor interfere na atividade de amilases e a germinação de sementes é altamente dependente de energia proveniente da síntese de carboidratos, esse processo acaba prejudicado e reflete na redução da propagação das plantas (Mondal et al., 2017; Ram et al., 2009).

*Hydrilla verticillata* apesar de sofrer reduções no teor de clorofila e proteínas, não apresentou grandes perturbações fisiológicas em ambientes aquáticos com até 25 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto (Sinha e Singh, 2000). *Spirodela polyrrhiza* apresentou resposta similar nas mesmas concentrações (até 25 mg L<sup>-1</sup>) e durante o mesmo período de exposição (7 dias), com a diferença de não ter sofrido decréscimos nas suas quantidades de clorofila e proteínas (Shirke e Chandra, 1991).

A exposição de *Pistia stratiotes* por 10 dias a concentrações de 3 a 20 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto resultaram em remoções de 15,4 a 24%. Para *Eichhornia crassipes* de 12,7 a 28,2% e para *Spirodela polyrrhiza* de 9,8 a 19,2%. Os conteúdos de clorofila e carotenoides não foram afetados pelo contaminante. O efeito do estresse abiótico foi negligenciável para as 3 espécies. (Karmakar et al. 2016).

Karmakar et al. (2016) observaram que *Pistia stratiotes* acumulou maior porcentagem de fluoreto em baixas concentrações (3 mg L<sup>-1</sup>) ao passo que *Eichhornia crassipes* mostrou melhor desempenho em concentrações elevadas de fluoreto no meio (20 mg L<sup>-1</sup>). Uma vantagem do uso de plantas aquáticas é poder combiná-las no mesmo processo de fitorremediação, proporcionando desempenhos que se complementam no sistema.

Os estudos de desfluoretação por meio de wetlands construídas são ainda restritos. Ademais, estas pesquisas no geral não têm como objetivo principal a observação das remoções de flúor, mas sim de compostos que contém flúor em sua estrutura molecular ou o seu monitoramento como contaminante secundário ou interferente na remoção de outras espécies químicas de interesse (Athapattu et al., 2017; Gessner et al., 2005; Kadlec e Wallace, 2009; Kröger et al., 2009; Li et al., 2014; Zurita et al., 2012).

Em água subterrânea rica em arsênio, Zurita et al. (2012) observaram, para wetlands de escoamento subsuperficial em nível de laboratório, concentrações finais de fluoreto de  $0,27 \pm 0,23 \text{ mg L}^{-1}$  para *A. californica*,  $0,98 \pm 0,21 \text{ mg L}^{-1}$  para *Z. aethiopica* e  $0,82 \pm 0,22 \text{ mg L}^{-1}$  para célula não vegetada quando o aporte inicial foi de  $1,37 \pm 0,74 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto. *A. californica* foi apontada como possível espécie acumuladora.

Além de compreender a influência dos parâmetros físico-químicos no sucesso da fitorremediação, como pH e potencial redox, que no caso do fluoreto mostram resultados inconclusivos (Banerjee e Roychoudhury, 2019; Braga et al., 2021; Ruan et al., 2004; Stevens et al., 1998), a técnica ainda é desafiadora por ser relativamente recente, demandando mais pesquisas sobre as condições do solo, da água, da planta e do ambiente que refletem na sua eficiência (Danh, 2009). A compreensão desses quesitos e a busca por espécies adequadas de plantas, bem como as abordagens inovadoras que visam o aperfeiçoamento do processo ou a sua adaptação a diferentes poluentes, vem abrindo espaço para otimização. Nessa lógica, pesquisas com novos materiais para uso como meio suporte às plantas, aplicação de fitormônios, manipulação de bactérias promotoras de crescimento, engenharia genética em plantas acumuladoras, sistemas combinados/conjugados, entre outras, vem sendo reportadas (Bulak et al. 2014; Kaur et al., 2019; Kim e Owens, 2010; Li et al., 2014; Sarwar et al., 2017; Sinha et al., 2003).

Em wetlands de escoamento vertical preenchidos com solo e cinzas de carvão, Li et al. (2014) observaram remoções de 51 e 60% para *Canna sp.* e *Acorus calamus*, respectivamente, da quantidade inicial de fluoreto ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). O meio filtrante foi capaz de reter até 65 mg de fluoreto por quilograma de material filtrante, sendo que nos leitos vegetados a adsorção foi ainda maior. Os autores apontaram, dessa forma, a importância das plantas na contribuição do potencial sortivo do meio filtrante das wetlands.

Athapattu et al. (2017), tratando água residual de osmose reversa, observaram remoções de fluoreto de até 84% em wetlands vegetadas (aguapé, alface d'água, capim vetiver e *Scirpus grossus*) e não vegetadas, com dois tipos de escoamento (superficial e subsuperficial), preenchidos com solo enriquecido com biocarvão. As maiores remoções foram obtidas nos leitos com capim vetiver e *Scirpus grossus* em escoamento subsuperficial. Foi ressaltada a contribuição do biocarvão no aumento da capacidade sortiva do meio filtrante pela presença na sua matriz de cátions como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Com superfície altamente reativa, o biocarvão (*biochar*) é obtido a partir da pirólise de material orgânico, vegetal ou animal, podendo apresentar, a depender do tipo de biomassa, propriedades físico-químicas distintas (Liu et al., 2015). Sua utilização como aditivo do solo tem sido largamente estudada quanto aos efeitos na fertilidade, microbiota e retenção de contaminantes do solo, inclusive pesticidas, bem como seu potencial de sequestrar carbono da atmosfera e magnificar processos de fitorremediação (Dokocil, 2012; Novak et al., 2015). O uso deste material para fitorremediação de água, todavia, é mais recente e majoritariamente reportado em escala de microcosmo (Rozari et al., 2018). No tocante ao flúor, isto é ainda mais restrito, uma vez que os biocarvões apresentam em geral carga líquida negativa, logo, maior potencial de adsorverem cátions. Assim, as eficiências são, ainda, pouco satisfatórias. Soluções metálicas são boas ativadoras de biocarvão, caso se deseje ampliar sua capacidade de reter compostos aniônicos, tal qual é o fluoreto (Goswami e Kumar, 2018; Gwenzi et al., 2017). Ensaio de adsorção deste elemento ou de compostos fluoretados (herbicidas, antibióticos) em biocarvão podem ser pontualmente encontrados na literatura (Goswami; Kumar, 2018; Guan et al., 2014; Mohan et al., 2012; Mohan et al., 2014; Oh et al., 2012; Sun et al., 2011; Yao et al., 2013).

Nota-se, deste modo, que materiais que possibilitam o aumento do potencial sortivo do meio filtrante em wetlands melhoram o desempenho do sistema que retém maiores quantidades, e por mais tempo, as cargas de fluoreto. A biomassa em excesso, originada do crescimento e propagação das plantas, pode ser periodicamente retirada e reaproveitada em outros processos. Shneider & Rubio (2003) perceberam que a biomassa seca de plantas aquáticas é um ótimo material adsorvente de origem natural. Ajithram et al. (2020) apontaram que *E. crassipes* (aguapé) pode ser destinada à produção de fibras, polímeros, papel, biocombustíveis e rações animais, além de o pó e as cinzas serem aptos para utilização como materiais adsorventes. Sinha et al. (2003) avaliaram o potencial de *Eichhornia crassipes* (aguapé) em suas formas carbonizada e não carbonizada na remoção de flúor em solução aquosa. Eles observaram maior potencial de absorção da forma carbonizada (até 98%) comparada com a forma não carbonizada da planta. Lin et al. (2020) produziram biocarvão com raízes de *E. crassipes* e observaram elevadas taxas de adsorção dos metais chumbo, cobre, cádmio e zinco. Saufi et al. (2020), por sua vez, empregaram o pó desta planta para adsorver o corante Rodamina B e observaram que, além de ter sido eficiente na remoção do corante, este pó é alternativa vantajosa dado seu custo-benefício. Os usos, entretanto, devem ser observados com cautela de acordo com os poluentes envolvidos na fitorremediação.

As plantas removem nutrientes e outras substâncias do meio para atuarem no seu crescimento e ganho de biomassa. Os fitormônios são moléculas que podem contribuir de maneira significativa na assimilação desses nutrientes e promover maior desenvolvimento da planta (Taiz e Zeiger, 2010). Pouco se sabe sobre o uso de fitormônios na potencialização do desempenho de plantas em processos de fitorremediação ou na atenuação dos efeitos fitotóxicos nas plantas promovidos pelos contaminantes, porém já se observam pesquisas com essa abordagem.

A utilização de auxina, por exemplo, aumentou a absorção de chumbo (Du et al., 2011; Fässler et al., 2010; López et al., 2005), cádmio (Ali et al., 2013; Farooq et al., 2015) e zinco (Fässler et al., 2010) e aliviou os efeitos tóxicos de tais metais promovendo, de uma forma geral, melhor desenvolvimento das plantas avaliadas. Resultados similares foram observados por Cassina et al. (2012) na fitoextração de mercúrio no solo ao aplicarem citocinina em *Brassica juncea* (mostarda-da-índia) e *Helianthus annuus* (girassol). O uso combinado de auxina e citocinina aumentou drasticamente a absorção de chumbo pela espécie *Medicago sativa* (alfafa) nos estudos realizados por López et al. (2007). Cabello-Conejo et al. (2013) observaram fitoextração de níquel levemente superior ao controle ao utilizar giberelina em *Alyssum corsicum*, embora não tenham recomendado essa estratégia nesta situação apontando a necessidade de mais estudos em relação às concentrações e tempos de aplicação do hormônio. Khan et al. (2015), por sua vez, indicaram o uso da giberelina em associação com fungos endofíticos ao observarem maior tolerância de tomateiro aos efeitos fitotóxicos de um meio contaminado com alumínio. Em estudo com fluoreto, Banerjee e Roychoudhury (2020) observaram que sementes de *Oryza sativa* tratadas com ácido giberélico apresentaram maior tolerância aos efeitos fitotóxicos deste contaminante, alegando que o fitormônio estimulou o sistema antioxidante das sementes.

Outra estratégia que vem sendo reportada, mais comumente para metais, é a associação de bactérias promotoras de crescimento com plantas em processos de fitorremediação. Tais organismos também têm o potencial de incrementar a eficiência das plantas em acumular contaminantes e aliviar os efeitos fitotóxicos dos mesmos, aumentando a tolerância dessas plantas frente aos respectivos estresses (Ahemad, 2015; Kong e Glick, 2017). Chaudhary et al. (2019) observaram que *Prosopis juliflora* acumulou maiores quantidades de fluoreto em suas raízes, folhas e caule quando assistidas por *Pseudomonas fluorescence*.

## 4 CONCLUSÃO

Conclui-se com esta revisão que há ainda bastante a se investigar no que concerne à fitorremediação de fluoreto, visto o pequeno número de publicações observadas nas bases de dados, embora tal quantitativo venha crescendo nos últimos cinco anos. A Índia é um país que se preocupa bastante com as elevadas concentrações de fluoreto presente em seus mananciais para abastecimento, o que reflete em alta incidência de fluorose na população. Dessa forma, é natural que o país seja o que mais publica sobre o assunto.

O mapa bibliométrico de coocorrência de termos (mapa de *cluster*) estruturou-se em 3 grandes agrupamentos em que pôde ser observado que a utilização de plantas para remover fluoreto do meio é investigada tanto sob a ótica da saúde da planta, até mesmo para se buscar espécies tolerantes e acumuladoras, quanto pela ótica do saneamento e da saúde pública e ambiental. Ademais, algumas macrófitas já são apontadas como acumuladoras, apesar de ainda não se haver consenso em algumas variáveis físico-químicas do meio com influência no processo de assimilação de fluoreto por tais plantas, inclusive o efeito da presença de metais pesados.

Embora a técnica da fitorremediação seja relativamente recente, em especial quando aplicada à remoção de fluoreto, estratégias de se aperfeiçoar o processo vem surgindo no cenário científico como a utilização de fitormônios, bactérias promotoras de crescimento, enriquecimento do meio com materiais sortivos (e.g. biocarvão) e manipulações genéticas. A combinação com meios filtrantes, em vez de apenas hidroponia, tal qual é feito em wetlands construídas também vem se apresentando na literatura, inclusive com bons resultados de eficiência de remoção.

## Referências

- ABHILASH, P. C.; PANDEY, V. M.; SRIVASTAVA, P.; RAKESH, P. S.; CHANDRAN, S.; SINGH, N.; THOMAS, A. P. Phytofiltration of cadmium from water by *Limnocharis flava* (L.) Buchenau grown in free-floating culture system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2, p. 791-797, 2009
- ABHILASH, P. C.; JAMIL, S.; SINGH, N. Transgenic plants for enhanced biodegradation and phytoremediation of organic xenobiotics. **Biotechnology Advances**. v. 27, n. 4, p. 474-488, 2009
- AHEMAD, M. Enhancing phytoremediation of chromium-stressed soils through plant-growth-promoting bacteria. **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology**. v. 13, n. 1, p. 51-58, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jgeb.2015.02.001>
- AHILA, K. G.; RAVIDRAN, B.; MUTHUNARAYANAN, V.; NGUYEN, D. D.; NGUYEN, X. C.; CHANG, S. W.; NGUYEN, V. K.; THAMARAISELVI, C. Phytoremediation Potential of Freshwater Macrophytes for Treating Dye-Containing Wastewater. **Sustainability**. v. 13, 329, 2021.
- AJITHRAM, A.; WINOWLIN JAPPES, J. T.; BRINTHA, N. C. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) natural composite extraction methods and properties – A review. **Materials Today: Proceedings**. 2020 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.472>
- ALI, T.; MAHMOOD, S.; KHAN, M. Y.; ASLAM, A.; HUSSAIN, M. B.; ASGHAR, H. N.; AKHTAR, M. J. Phytoremediation of Cadmium Contaminated Soil by Auxin Assisted Bacterial Inoculation. **Asian Journal of Agri Biology**, v. 1, n. 2, p. 79–84, 2013.
- ATHAPATTU, B. C. L.; THALGASPITIYA, T. W. L. R.; YASARATNE, U. L. S.; VITHANAGE, M. Biochar-based constructed wetlands to treat reverse osmosis rejected concentrates in chronic kidney disease endemic areas in Sri Lanka. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 6, p. 1397–1407, 2017.
- AXTELL, N. R., STERNBERG, S. P. K.; Claussen, K. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. **Bioresources Technology**. v. 89, p. 41–48, 2003
- BANERJEE, A.; ROYCHOUDHURY, A. Fluorine: a biohazardous agent for plants and phytoremediation strategies for its removal from the environment. **Biologia Plantarum**. v. 63, p. 104-112, 2019. DOI 10.32615/bp.2019.013
- BANERJEE, A.; ROYCHOUDHURY, A. Gibberellic Acid-Priming Promotes Fluoride Tolerance in a Susceptible Indica Rice Cultivar by Regulating the Antioxidant and Phytohormone Homeostasis. **Journal of Plant Growth Regulation**. v. 39, p. 1476–1487, 2020
- BANKS, R. E. Isolation of fluorine by Moissan: setting the scene. **Journal of Fluorine Chemistry**. v. 33, p. 3-26, 1986

BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Phytoremediation of fluoride contaminated water and soil : A search for fluoride hyperaccumulators. **Journal of Agricultural Technology**, v. 8, n. 6, p. 1965–1978, 2012.

BOUKHRIS, A.; LAFFONT-SCHWOB, I.; MEZGHANI, I.; KADRI, L. E.; PRUDENT, P.; PRICOP, A.; TATONI, T.; CHAIEB, M. Screening biological traits and fluoride contents of native vegetations in arid environments to select efficiently fluoride-tolerant native plant species for in-situ phytoremediation. **Chemosphere**, v. 119, p. 217-223, 2015

BRAGA, A. F.; BORGES, A. C.; VAZ, L. R. L.; ROSA, A. Phytoremediation of fluoride-contaminated water by *Landoltia punctata*. **Engenharia Agrícola**. v. 41, n. 2, p. 171-180, 2021

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de Consolidação nº5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil. Brasília, 3 out. 2017

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil. Brasília, 7 mai. 2021

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil. Brasília, 18 mar. 2005

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil. Brasília, 16 mai. 2011

BULAK, P.; WALKIEWICZ, A.; BRZEZIŃSKA, M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction. **Biologia Plantarum**, v. 58, n. 1, p. 1–8, 2014.

BUREZQ, H.; ALIEWI, A. Using phytoremediation by decaying leaves and roots of reed (*Phragmites australis*) plant uptake to treat polluted shallow groundwater in Kuwait. **Environmental Science and Pollution Research**. 2018. DOI <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3385-0>

CABELLO-CONEJO, M. I.; CENTOFANTI, T.; KIDD, P. S.; PRIETO-FERNÁNDEZ, A.; CHANEY, R. L. Evaluation of plant growth regulators to increase nickel phytoextraction by *Alyssum* species. **International Journal of Phytoremediation**, v. 15, p. 365–375, 2013.

CALABRESE, E. J.; AGATHOKLEOUS, E. Accumulator plants and hormesis. **Environmental Pollution**, v. 274, p. 116526, 2021.

CAMARENA-RANGEL, N.; VELÁZQUEZ, A. N. R.; SANTOS-DÍAZ, M. DEL S. Fluoride bioaccumulation by hydroponic cultures of camellia ( *Camellia japonica* spp .) and sugar cane ( *Saccharum officinarum* spp .). **Chemosphere**, v. 136, p. 56–62, 2015.

CASSINA, L.; TASSI, E.; PEDRON, F.; PETRUZZELLI, G.; AMBROSINI, P.; BARBAFIERI, M. Using a plant hormone and a thioligand to improve phytoremediation of Hg-contaminated soil from a petrochemical plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 36–42, 2012.

CHAUDHARY, K.; SARASWAT, P. K.; KHAN, S. Improvement in fluoride remediation technology using GIS based mapping of fluoride contaminated groundwater and microbe assisted phytoremediation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.168, p. 164-176, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.007>

CHENG, K. K.; CHALMERS, I.; SHELDON, T. A. Adding fluoride to water supplies. **British Medical Journal**. v. 335 n. 7622, p. 699–702, 2007

CHOWDHURY, A.; ADAK, M. K.; MUKHERJEE, A.; DHAK, P.; KHATUN, J.; DHAK, D. A critical review on geochemical and geological aspects of fluoride belts, fluorosis and natural materials and other sources for alternatives to fluoride exposure. **Journal of Hidrology**. v. 574, p. 333-359, 2019

DALBY, F. R.; HANSEN, M. J.; FEILBERG, A.; KUMMEL, S.; NIKOLAUSZ, M. Effect of tannic acid combined with fluoride and lignosulfonic acid on anaerobic digestion in the agricultural waste management chain. **Bioresource Technology**. v. 307, 123171, 2020

DANH, L. T.; TRUONG, P.; MAMMUCARI, R.; TRAN, T.; FOSTER, N. Vetiver Grass, *Vetiveria zizanioides*: A choice plant for phytoremediation of heavy metals and organic wastes. **International Journal of Phytoremediation**, v. 11, n. 8, p. 664-691, 2009

DAVIS, N. E.; DEATH, C. E.; COULSON, G.; NEWBY, L.; HUFSCHMID, J. Interspecific variation in the diets of herbivores in an industrial environment: implications for exposure to fluoride emissions. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 23, p. 10165–10176, 2016

DOSKOCIL, L. The Water, The Waste, And the Wetland Report. 12 p. 2012

DU, R. J.; HE, E. K.; TANG, Y. T.; HU, P. J.; YING, R. R.; MOREL, J. L.; QIU, R. L. How Phytohormone IAA and Chelator EDTA Affect Lead Uptake by Zn/Cd Hyperaccumulator *Picris Divaricata*. **International Journal of Phytoremediation**. v. 13, n. 10, p. 1024-1036, 2011.

FAROOQ, H.; ASGHAR, H. N.; KHAN, M. Y.; SALEEM, M.; ZAHIR, Z. A.; Auxin-mediated growth of rice in cadmium-contaminated soil. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 39, n. 2, p. 272–276, 2015.

FARRAJI, H.; ZAMAN, N.; TAJUDDIN, R. M.; FARAJI, H. Advantages and disadvantages of phytoremediation: A concise review. **International Journal of Environmental & Technological Sciences**. v. 2, p. 69-75, 2016.

FÄSSLER, E.; EVANGELOU, M. W.; ROBINSON, B. H.; SCHULIN, R. Effects of indole-3-acetic acid (IAA) on sunflower growth and heavy metal uptake in combination with ethylene diamine disuccinic acid (EDDS). **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 901–907, 2010.

FRENZEL, P.; BOSSE, U. Methyl fluoride, an inhibitor of methane oxidation and methane production. **FEMS Microbiology Ecology**. v. 21. 1996. p. 25-36.

GADI, B. R.; KUMAR, R.; GOSWAMI, B.; RANKAWAR, R.; RAO, S. R. Recent Developments in Understanding Fluoride Accumulation, Toxicity, and Tolerance Mechanisms in Plants : an Overview. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**. 2020. DOI <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00354-3>

GALLON, C.; MUNGER, C.; PREMONT, S.; CAMPBELL, P. G. C. Hydroponic study of aluminum accumulation by aquatic plants: effects of fluoride and pH. **Water and Soil Pollution**, v. 153, p. 135–155, 2004.

GANDHI, N.; SIRISHA, D.; CHANDRA SEKRAR, K. B. C. Phytoremediation of chromium and fluoride in industrial waste water by using aquatic plant Ipomoea aquatica. **Pharm Bio Sci**, v. 1, p. 1-4, 2013.

GAO, H.; ZHANG, Z.; WAN, X. Influences of charcoal and bamboo charcoal amendment on soil-fluoride fractions and bioaccumulation of fluoride in tea plants. **Environmental Geochemistry and Health**. v. 34, n. 5, p 551–562, Oct 2012

GESSNER, T. P.; KADLEC, R. H.; REAVES, R. P. Wetland remediation of cyanide and hydrocarbons. **Ecological Engineering**, v. 25, p. 457–469, 2005.

GHADERPOORI, M.; PAYDAR, M.; ZAREI, A.; ALIDADI, H.; NAJAFPOOR, A. A.; GOHARY, A. H.; SHAMS, M. Health risk assessment of fluoride in water distribution network of Mashhad, Iran. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 25, n. 4, p. 851-862, 2019.

GHOSH, M.; SINGH, S. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 6, n. 4, p. 18, 2005.

GIESY, J. P.; KANNAN, K. Perfluorochemical surfactants in the environment. **Environmental Science and Technology**. p. 147-152, 2002

GOSWAMI, R.; KUMAR, M. Removal of fluoride from aqueous solution using nanoscale rice husk biochar. **Groundwater for Sustainable Development**, 2018.

GUAN, X.; ZHOU, J.; MA, N.; CHEN, X.; GAO, J.; ZHANG, R. Studies on modified conditions of biochar and the mechanism for fluoride removal. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 2, p. 440–447, 2015.

GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME, F. N. D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management** v. 197, p. 732-749, 2017

HEADLEY, T. R.; TANNER, C. C. Constructed wetlands with floating emergent macrophytes: an innovative stormwater treatment technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 42, n. 21, p. 2261-2310, 2012.

HEM, J. D. The study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3rd ed. U.S. Geological Survey Water-Supply, Paper 2254, 1985

HENRY, N.; MCFARLAND, A. G. **CCEA GCSE Chemistry**. Hodder Education. 312 p. 2017. ISBN: 1471892166

HONG BD, JOO RN, LEE KS, LEE DS, RHIE JH, MIN SW, SONG SG, CHUNG DY. Fluoride in soil and plant. **Korean Journal of Agricultural Science**. v. 43, p. 522-536, 2016.

HOWE-GRANT, M. Fluorine Chemistry: a comprehensive treatment. **Encyclopedia Reprint Series**. John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-12031-6. 528 p. 1995

HUANG, X. D.; EL-ALAWI, Y.; PENROSE, D. M.; GLICK, B. R.; GREENBERG, B. M. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 130, n. 3, p. 465-476, 2004.

JHA, S. K.; NAYAK, A. K.; SHARMA, Y. K. Fluoride toxicity effects in onion (*Allium cepa* L.) grown in contaminated soils. **Chemosphere**. v. 76, p. 353–356, 2009

JHA, S. K.; NAYAK, A. K.; SHARMA, Y. K. Response of spinach (*Spinacea oleracea*) to the added fluoride in an alkaline soil. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 2968–2971, 2008.

JHA, S.K.; MISHRA, V. K.; SHARMA, D. K.; DAMODARAN, T. Fluoride in the environment and its metabolism in humans. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 211, p. 121-42, 2011

JUNG, Y. T.; NARAYANAN, N. C.; CHENG, Y. L. Cost comparison of centralized and decentralized wastewater management systems using optimization model. **Journal of Environmental Management**. v. 213, p. 90-97, 2018.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. Treatment wetlands. 2a ed. Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton, FL. 366 p. 2009

KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. Biosorption of fluoride by water lettuce (*Pistia stratiotes*) from contaminated water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 4, p. 801–810, 2018.

KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. Removal of fluoride contamination in water by three aquatic plants. **International Journal of Phytoremediation**. v. 18, n. 3, p. 222-227, 2016

KAUR, R.; YADAV, P.; KOHLI, S. K.; KUMAR, V.; BAKSHI, P.; MIR, B. A.; THUKRAL, A. K.; BHARDWAJ, R. Emerging trends and tools in transgenic plant technology for phytoremediation of toxic metals and metalloids. *In*: PRASSAD, M. N. V. *Transgenic Plant Technology for Remediation of Toxic Metals and Metalloids*. Elsevier, 2019, p. 63-88, ISBN 978-0-12-814389-6.

KHAIRNAR, M. R.; DODAMANI, A. S.; JADHAV, H. C.; NAIK, R. G.; DESHMUKH, M. A. Mitigation of fluorosis – A review. **Journal of Clinical and Diagnostic Research**. v. 9, n. 6, p. 5-9, 2015

KHAN, A. L.; WAQAS, M.; HUSSAIN, J.; AL-HARRASI, A.; HAMAYUN, M.; LEE, I. J. Phytohormones enabled endophytic fungal symbiosis improve aluminum phytoextraction in tolerant *Solanum lycopersicum*: An example of *Penicillium janthinellum* LK5 and comparison with exogenous GA3. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 70–78, 2015.

KHANDARE, R. V; DESAI, S. B.; BHUJBAL, S. S.; WATHARKAR, A. D.; BIRADAR, S. P.; PAWAR, P.; GOVINDWAR, A. P. Phytoremediation of fluoride with garden ornamentals *Nerium oleander* , *Portulaca oleracea* , and *Pogonatherum crinitum*. **Environmental Science and Pollution Research**, 2017. DOI 10.1007/s11356-017-8424-8

KHANDARE, R. V; WATHARKAR, A. D.; PAWAR, P. K. Hydrophytic plants *Canna indica*, *Epipremnum aureum*, *Cyperus alternifolius* and *Cyperus rotundus* for phytoremediation of fluoride from water. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101234, 2021.

KIM, K. R.; OWENS, G. Potential for enhanced phytoremediation of landfills using biosolids - a review. **Journal of Environmental Management**. v. 91, p. 791-797, 2010

KOBLAR, A.; TAVCAR, G.; PONIKVAR-SVET, M. Stress syndrome response of nettle (*Urtica dioica* L.) grown in fluoride contaminated substrate to fluoride and fluorine accumulation pattern ~ per Tavc. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 172, p. 7–12, 2015.

KONG, Z; GLICK, B. R. The Role of Plant GrowthPromoting Bacteria in Metal Phytoremediation. **Advances in Microbial Physiology**. v. 71, p. 97-132, 2017. DOI: doi:10.1016/bs.ampbs.2017.04.001

KRÖGER, R.; MOORE, M.; LOCKE, M. A.; CULUMM, R. F.; STEINRIEDE JR, R. W.; TESTA, S.; BRYANT, C. T.; COOPER, C. M. Evaluating the influence of wetland vegetation on chemical residence time in Mississippi Delta drainage ditches. **Agricultural Water**

**Management**, v. 96, p. 1175–1179, 2009.

LEE, B. X. Y.; HADIBARATA, T.; YUNIARTO, A. Phytoremediation mechanisms in air pollution control: a review. **Water, Air & Soil Pollution**. v. 231, 437, 2020.

LI, J.; LIU, X.; YU, Z.; YI, X.; JU, Y.; HUANG, J.; LIU, R. Removal of fluoride and arsenic by pilot vertical- flow constructed wetlands using soil and coal cinder as substrate. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 4, p. 620–627, 2014.

LIN, S.; HUANG, W.; YANG, H.; SUN, S.; YU, J. Recycling application of waste long-root *Eichhornia crassipes* in the heavy metal removal using oxidized biochar derived as adsorbents. **Bioresource Technology**. v. 314, 123749, 2020.

LIU, N.; CHARRUA, A. B.; WENG, C. H.; YUAN, X. L.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 198, p. 55-62, 2015.

LÓPEZ, M. L.; PERALTA-VIDEA, J. R.; BENITEZ, T.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Enhancement of lead uptake by alfalfa (*Medicago sativa*) using EDTA and a plant growth promoter. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 595–598, 2005.

LÓPEZ, M. L.; PERALTA-VIDEA, J. R.; PARSONS, J. G.; BENITEZ, T.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Gibberellic acid, kinetin, and the mixture indole-3-acetic acid-kinetin assisted with EDTA-induced lead hyperaccumulation in alfalfa plants. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 23, p. 8165–8170, 2007

MAITY, J. P.; VITHANAGE, M.; KUMAR, M.; GHOSH, A.; MOHAN, D.; AHMAD, A.; BHATTACHARYA, P. Seven 21st century challenges of arsenic-fluoride contamination and remediation. **Groundwater for Sustainable Development**. v. 12, 100538, 2021.

MATOS, A. T.; MATOS, M. P. Disposição de águas residuárias no solo e em sistemas alagados construídos. Viçosa, MG: Ed. UFV, 317 p.:il., 2017

MENDEZ, M. O.; GLENN, E. P.; MAIER, R. M. Phytostabilization potential of quailbush for mine tailings. **Journal of Environmental Quality**, v. 36, n. 1, p. 245-253, 2007.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, BRASIL. Protocolo de Coleta e Análise da Amostra de Água. Projeto Vigiflúor. Cobertura e vigilância da fluoretação das águas de abastecimento público no Brasil. CNPQ e Centro Colaborador do Ministério da Saúde em Vigilância da Saúde Bucal da Universidade de São Paulo. 14 p. 2014.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Secretaria de Vigilância em Saúde. Boletim Epidemiológico: Monitoramento do parâmetro fluoreto na água para consumo humano e a situação da fluorose e cárie nas capitais brasileiras no ano de 2010. Volume 46, nº 40, 2015, 10 p. ISSN 2358-9450

MOHAN, D.; SHARMA, R.; SINGH, V. K.; STEELE, P.; PITTMAN, C. U. Jr. Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: Equilibrium uptake and

sorption dynamics modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 900–914, 2012.

MONDAL, N. K. Effect of fluoride on photosynthesis, growth and accumulation of four widely cultivated rice (*Oryza sativa* L.) varieties in India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 36–44, 2017

NOVAK, J.M.; SIGUA, G.C.; SPOKAS, K. A.; BUSSCHER, W.J.; CANTRELL, K. B.; WATTS, D.W.; GLAZ, B.; HUNT, P.G. Plant macro- and micronutrient dynamics in a biochar-amended wetland muck. **Water, Air & Soil Pollution**, p. 226-228. 2015

OCHOA-HERRERA, V.; BANIHANI, Q.; LEÓN, G.; KHATRI, C. Toxicity of fluoride to microorganisms in biological wastewater treatment systems. **Water Research**, v. 43, n. 13, p. 3177–3186, 2009.

OH, T. K.; CHOI, B.; SHINOGI, Y.; CHIKUSHI, J. Effect of pH Conditions on Actual and Apparent Fluoride Adsorption by Biochar in Aqueous Phase. **Water Air and Soil Pollution**. v. 223, p. 3729–3738, 2012.

OZSVATH, D. L. Fluoride and environmental health: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**. v. 8, p. 59–79, 2009

PAPAEVANGELOU, V. A.; GIKAS, G. D.; TSIHRINTZIS, V. A. Chromium removal from wastewater using HSF and VF pilot-scale constructed wetlands : Overall performance , and fate and distribution of this element within the wetland environment. **Chemosphere**, v. 168, p. 716–730, 2017.

PRASAD, M. N. V. Prospects for Manipulation of Molecular Mechanisms and Transgenic Approaches in Aquatic Macrophytes for Remediation of Toxic Metals and Metalloids in Wastewaters. In: PRASAD, M. N. V. **Transgenic Plant Technology for Remediation of Toxic Metals and Metalloids**. Elsevier, 2019. p. 395-428.

RABB-WAYTOWICH, D. Water Fluoridation in Canada: Past and Present. **Professional Issues. Journal of the Canadian Dental Association**. July/August, v. 75, n. 6, 2009

RAM, A.; VERMA, P.; GADI, B. R. Effect of fluoride and salicylic acid on seedling growth and biochemical parameters of watermelon (*Citrullus lanatus*). **Research Report Fluoride**. v 47, n 1, p. 49–55 January-March 2014

RAO, D. N.; PAL, D. Effect of fluoride pollution on the organic matter content of soil. **Plant and Soil**, v. 49, n. 3, p. 653–656, 1978.

RODRIGUES, C.; VANDENBERGHE, L. P.; OLIVEIRA, J.; SOCCOL, C. R. New perspectives of gibberellic acid production: a review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 32, n. 3, p. 263–273, 2012.

RODRIGUES, D. A.; SALES, J. F.; FILHO, S. C. V.; RODRIGUES, A. A.; TELES, E. M. G.; COSTA, A. C.; REIS, E. L.; SILVA, T. A. C.; MULLER, C. Bioindicator potential of *Ricinus communis* to simulated rainfall containing potassium fluoride. **PeerJ**. 8:e9445, 2020. DOI 10.7717/peerj.9445

RUAN, J.; MA, L.; SHI, Y.; HAN, W. The Impact of pH and Calcium on the Uptake of Fluoride by Tea Plants (*Camellia sinensis* L.). **Annals of Botany**. v. 93, p. 97-105, 2004

SAINI, P.; KHAN, S.; BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Effects of fluoride on germination, early growth and antioxidant enzyme activities of legume plant species *Prosopis juliflora*. **Journal of Environmental Biology**. v. 34, p. 205-209, 2013.

SAINI, P.; KHAN, S.; BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Organ-wise accumulation of fluoride in *Prosopis juliflora* and its potential for phytoremediation of fluoride contaminated soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 5, p. 633–635, 2012.

SANT'ANNA-SANTOS, B. F.; AZEVEDO, A. A.; ALVES, T. G.; CAMPOS, N. V.; OLIVA, M. A.; VALENTE, V. M. M. Effects of Emissions from an Aluminium Smelter in a Tree Tropical Species Sensitive to Fluoride. **Water Air Soil Pollution**. v. 225:1817, 2014

SANTOS, H. J. M.; SOUZA, P. R.; SILVA, P. F. N.; BRAGA, R. O.; GUEDES, E. M. S.; LOBATO, A. K. S. Flúor: elemento potencialmente tóxico para plantas, animais e seres humanos. **Revista EDUCamazônia - Educação Sociedade e Meio Ambiente**. v. 10, n. 1, p. 78-92, Jan-Jun 2013.

SANTOS, L. F. P.; CHIBA, F. H.; MOIMAZ, S. A. S.; SALIBA, O. Estudo da concentração de flúor nas águas de abastecimento público relacionada às variações pluviiais. **Revista Ciência Plural**. v. 2, n. 2, p. 3-13, 2014

SANTOS-DÍAZ, M. S.; ZAMORA-PEDRAZA, C.; Fluoride removal from water by plant species that are tolerant and highly tolerant to hydrogen fluoride. **Research Report Fluoride** 43(2)150–156 April-June 2010

SARI, G.T.; TOVO, M.F.; FELDENS, E.G.; FARACO JR, I.M. Fluorose dentária no Brasil: quadro epidemiológico atual. **Revista Ibero-Americana de Odontopediatria & Odontologia do Bebê**. v. 7, n. 38, p. 387-94, 2004.

SARWAR, N.; IMRAN, M.; SHAHEEN, M. R.; ISHAQUE, W.; KAMRAN, M. A.; MATLOOB, A.; REHIM, A.; HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. **Chemosphere**. v. 171, p. 710-721, 2017.

SAUFI, H.; ALOUANI, M. E.; ARIDE, J.; TAIBI, M. Rhodamine B biosorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* powders: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Data Collections**. v. 25, 100330, 2020.

SHI, W. G.; LI, H.; LIU, T. X.; POLLE, A.; PENG, C. H.; LUO, Z. B. Exogenous abscisic acid alleviates zinc uptake and accumulation in *Populus × canescens* exposed to excess zinc. **Plant, Cell and Environment**. v. 38, p. 207–223, 2015.

SHIRKE, P. A.; CHANDRA, P. Fluoride uptake by Duckweed *Spirodela polyrrhyza*. **Fluoride**. v. 24, n. 3, p. 109-112, 1991

SIAHOUEI, R. A.; ZAEIMDAR, M.; MOOGOUEI, R.; JOZI, S. A. Potential of *Cyperus alternifolius*, *Amaranthus retroflexus*, *Closia cristata* and *Bambusa vulgaris* to phytoremediate emerging contaminants and phytodesalination ; Insight to floating beds technology. **Caspian Journal of Environmental Sciences**. v. 18, n. 4, p. 309–317, 2020.

SINGH, G.; KUMARI, B.; SINAM, G.; KRITI; KUMAR, N.; MALLICK, S. Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective - a review. **Environmental Pollution**. v. 239, p. 95-108, 2018

SINGH, M.; VERMA, K. K. Influence of fluoride-contaminated irrigation water on physiological responses of poplar seedlings (*Populus deltoids* L. clone-S7C15). **Fluoride**. v. 46, n. 2, p. 83-89, 2013.

SINGH, V.; GUPTA, M. K.; RAJWANSHI, P.; MISHRA, S.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, R.; SRIVASTAVA, M. M.; PRAKASH, S.; DASS, S. Plant uptake of fluoride in irrigation water by Ladyfinger (*Abelmoschus esculentus*). **Food and Chemical Toxicology**. v. 33, n. 5, p. 399-402, 1995

SINHA, S.; PANDEY, K.; MOHAN, D.; SINGH, K. P. Removal of Fluoride from Aqueous Solutions by *Eichhornia crassipes* Biomass and Its Carbonized Form. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 2003, 42, 6911-6918

SINHA, S.; SAXENA, R.; SINGH, S. Fluoride Removal from Water by *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle and Its Toxic Effects. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, v. 65, n. 5, p. 683–690, 2000.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES EM SANEAMENTO (SNIS). Diagnóstico dos serviços de água e esgoto - 2019. SNSA/MDR, 2020. 190 p. : il.

SOLANKI, Y. S.; AGARWAL, M.; GUPTA, A. B.; GUPTA, S.; SHUKLA, P. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review. **Science of the Total Environment**. v. 807, Part 1, 150601, 2021

SOUZA, T. D.; BORGES, A. C.; MATOS, A. T.; VELOSO, R. W.; BRAGA, A. F. (2018) Optimization of arsenic phytoremediation using *Eichhornia crassipes*. **International Journal of Phytoremediation**. v. 20, n. 11, p. 1129-1135, DOI: 10.1080/15226514.2018.1460308

STEVENS, D. P.; MCLAUGHLIN, M. J.; ALSTON, A. M. Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*. **Plant and Soil**. v. 200, p. 119-129, 1998

STEVENS, D.P.; MCLAUGHLIN, M. J.; RANDALL, P. J.; KEERTHISINGHE, G. Effect of fluoride supply on fluoride concentrations in five pasture species: Levels required to reach phytotoxic or potentially zootoxic concentrations in plant tissue. **Plant and Soil**, v. 227, n. 1–2, p. 223-233, 2000.

SUN, K.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; PAN, Z.; XING, B. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 9897–9903, 2011

SUNDARAVADIVEL, M.; VIGNESWARAN, S. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**; v. 31, n. 4, 2010

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Plant Physiology. 5th edition. Sinauer Associates, Sunderland, MA. 782 p. il: 2010

TANGAHU, Bieby Voijant et al. A Review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2011, 2011.

TANNER, C. C. Plants for constructed wetland treatment systems – A comparison of the growth and nutrient uptake of eight emergent species. **Ecological Engineering**. v.7, p.59- 83, 1996.

TEALE, W. D.; PAPONOV, I. A.; PALME, K. Auxin in action: signalling, transport and the control of plant growth and development. **Nature Reviews**, v. 7, n. November, p. 847–859, 2006

THAKUR, L. S.; VARMA, A. K.; GOYAL, H.; SIRCAR, D.; MONDAL, P. Simultaneous removal of arsenic, fluoride, and manganese from synthetic wastewater by *Vetiveria zizanioides*. **Environmental Science and Pollution Research**. 2021. DOI <https://doi-org/10.1007/s11356-021-13898-3>

TYLEND, C. A.; JONES, D.; INGERMAN, L.; SAGE, G.; CHAPPELL, L. Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride and fluorine. US Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 404 p. Sept, 2003.

UNITED NATIONS (UN). Department of Economic and Social Affairs, Population Division. World Population Prospects: The 2015 Revision.

VISWANATHAN, G.; JASWANTH, A.; GOPALAKRISHNAN, S.; SIVA ILANGO, S.; ADITYA, G. Determining the optimal fluoride concentration in drinking water for fluoride endemic regions in South India. **Science of the Total Environment**. v. 407, p. 5298–5307, 2009

VITHANAGE, M.; BHATTACHARYA, P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. **Environmental Chemistry Letters**. v. 13, p. 131–147, 2015

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2014.

WAGNER, A.; RAUE, B.; BRAUCH, H. J.; WORCH, E.; LANGE, F. T. Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 1295, p. 82-89, June 2013

WANG, W., LIU, X., WANG, Y., GUO, X., LU, S. Analysis of point source pollution and water environmental quality variation trends in the Nansi Lake basin from 2002 to 2012. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 23, n. 5, p. 4886–4897, 2016

WEERASOORIYAGEDARA, M.; ASHIQ, A.; RAJAPAKSHA, A. U.; WANIGATHUNGE, R. P.; AGARWAL, T.; MAGANA-ARACHCHI, D.; VITHANAGE, M. Groundwater for Sustainable Development Phytoremediation of fluoride from the environmental matrices : A review on its application strategies. **Groundwater for Sustainable Development**. v. 10, n. February, p. 100349, 2020.

WILLIAMS, J. B. Phytoremediation in wetland ecosystems: Progress, problems, and potential. **Critical Reviews in Plant Science**. v. 21, p. 607–635, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, United Nations (WHO-UN). Fluoride in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 17 p. 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, United Nations (WHO-UN). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. Geneva: World Health Organization. 631 p. 2017. ISBN 978-92-4-154995-0

YADAV, A. K.; KUMAR, N.; SREEKRISHNAN, T. R.; SATYA, S.; BISHNOI, N. R. Removal of chromium and nickel from aqueous solution in constructed wetland: Mass balance, adsorption-desorption and FTIR study. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 122–128, 2010.

YADAV, M.; KUMARI, N.; SHARMA, V. Phytoremediation efficiency of *Brassica juncea* cultivars at vegetative and reproductive growth stages under individual and combined treatment of fluoride and aluminium. **International Journal of Phytoremediation**. v. 20, n. 9, p. 922-929, 2018. DOI 10.1080/15226514.2018.1448361

YANG, D.; DENG, W.; TAN, A.; CHU, Z.; WEI, W.; ZHENG, R.; SHANGGUAN, Y.; SASAKI, A.; ENDO, M.; CHEN, H. Protonation stabilized high As/F mobility red mud for Pb/As polluted soil remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, 124143, 2021.

YAO, H.; LU, J.; WU, J.; LU, Z.; WILSON, P. C.; SHEN, Y. Adsorption of Fluoroquinolone Antibiotics by Wastewater Sludge Biochar: Role of the Sludge Source. **Water Air Soil Pollut.** 224:1370, 2013

ZAVODA, J.; CUTRIGHT, T.; SZPAK, J.; FALLON, E. Uptake, selectivity, and inhibition of hydroponic treatment of contaminants. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 6, p. 502-508, 2001

ZHANG, S.; ZHAO, T.; WANG, J.; QU, X.; CHEN, W.; HAN, Y. Determination of Fluorine, Chlorine and Bromine in Household Products by means of Oxygen Bomb Combustion and Ion Chromatography. **Journal of Chromatographic Science**. v. 51, p. 65–69, 2013

ZHANG, Y.; CHEN, J. Physiological Responses of *Pistia stratiotes* and Its Fluoride Removal Efficiency. **Journal of Resources and Ecology**. v. 11, n. 5, p. 525–530, 2020.

ZHAO, J.; GUO, H.; MA, J.; SHEN, Z. Effect of Fluoride on Arsenic Uptake from Arsenic-Contaminated Groundwater using *Pteris vittata* L. **International Journal of Phytoremediation**. v. 17, n. 4, p. 355–362, 2015.

ZHOU, C. H.; GUAN, D. X.; WILLIAMS, P. N.; LUO, J.; MA, L. Q. Novel DGT method with tri-metal oxide adsorbent for in situ spatiotemporal flux measurement of fluoride in waters and sediments. **Water Research**. v. 99, p. 200-208, 2016

ZHOU, Q.; SUN, T. Effects of Chromium (vi) on extractability and plant uptake of fluorine in agricultural soils of Zhejiang Province, China. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 133, p. 145–160, 2002

ZURITA, F.; TORO-SÁNCHEZ, C. L.; LOMELI, M. G.; RODRIGUEZ-SAHAGUN, A.; CASTELLANOS-HERNANDEZ, O.; RAMÍREZ, G.; WHITE, J. Preliminary study on the potential of arsenic removal by subsurface flow constructed mesocosms. **Ecological Engineering**, v. 47, p. 101–104, 2012.

ZWIAZEK, J. J.; SHAY, J. M. Sodium fluoride induced metabolic changes in jack pine seedlings. II. Effect on growth, acid phosphatase, cytokinins, and pools of soluble proteins, aminoacids, and organic acids. **Canadian Journal of Forest Research**. v. 18, p. 1312-1317. 1988.

## CAPÍTULO III

### EFEITO DOS FITORMÔNIOS AUXINA E GIBERELINA NA FITORREMEDIAÇÃO DE FLUORETO COM *Eichhornia crassipes*

#### Resumo

O excesso de fluoreto em águas para abastecimento tem refletido em elevada incidência de fluorose, além de outros distúrbios, em várias regiões do mundo. É preciso adequar as concentrações de fluoreto na água, de acordo com as recomendações da Organização Mundial da Saúde ( $\leq 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), empregando-se estratégias viáveis como a fitorremediação. Como esta técnica ainda necessita de otimizações, neste estudo objetivou-se avaliar a utilização de dois fitormônios, auxina e giberelina, no desempenho de *Eichhornia crassipes* no processo de fitorremediação de águas ricas em fluoreto. Dois experimentos multivariados (filtragem definitiva e delineamento composto central) com duração de 10 dias cada foram desenvolvidos em microcosmo. Também foram avaliados os fatores concentração inicial de fluoreto ( $5\text{--}15 \text{ mg L}^{-1}$ ), concentração inicial de fósforo ( $1\text{--}10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e pH ( $5\text{--}9$ ). Determinações de fluoreto foram realizadas tanto em solução quanto nos tecidos das plantas pelo método potenciométrico. *E. crassipes* removeu maiores massas de fluoreto quanto maior foi a concentração inicial do mesmo, embora em termos relativos as remoções tenham sido próximas ( $\sim 60\%$ ). Tais remoções ocorreram em maior parte nos 6 primeiros dias de exposição. A suplementação de auxina promoveu maiores remoções de fluoreto por massa de planta em faixa ácido-neutra de pH e provavelmente contribuiu para aliviar os efeitos fitotóxicos sobre *E. crassipes*, ao passo que a adição de giberelina ( $\text{GA}_3$ ) não mostrou efeito significativo. A presença de fósforo contribuiu para maiores taxas de desfluoretação, sendo este elemento importante tanto para o bom desenvolvimento das plantas, quanto para a precipitação de íons fluoreto da solução. A concentração de fluoreto nos tecidos de *E. crassipes* se mostrou superior a outros estudos, sendo que a maior acumulação foi observada na parte aérea das plantas. Dessa forma, *E. crassipes* pode ser uma boa candidata para estratégias de fitorremediação de fluoreto em solução e a auxina pode ser uma aliada para o aumento das eficiências de desfluoretação.

**Palavras-chave:** desfluoretação, aguapé, plantas acumuladoras, ácido indol-3-acético, bioacumulação, translocação.

**EXOGENOUS AUXIN AND GIBBERELLIN ON FLUORIDE  
PHYTOREMEDIATION BY *Eichhornia crassipes***

**Abstract**

High rates of fluorosis have been reported worldwide as a result of human consumption of fluoride contaminated water. Adjusting fluoride concentration in water as recommended by the World Health Organization ( $\leq 1.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) is a serious concern and it need to be done through inexpensive, yet efficient techniques like phytoremediation. New approaches have been made to improve this treatment strategy, such as the application of plant hormones. Thus, the main goal of this research was to evaluate the effect of exogenous auxin (IAA) and gibberellin ( $\text{GA}_3$ ) on *Eichhornia crassipes* performance for fluoride phytoremediation. Definitive screening and Central Composite Design were used for lab-scale experiments where fluoride initial concentration ( $5\text{-}15 \text{ mg L}^{-1}$ ), phosphorus concentration ( $1\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$ ) and pH ( $5\text{-}9$ ) were assessed as well throughout 10 days. Fluoride contents were determined in solution as well as in plant tissues by potentiometric methods. Higher initial concentrations of fluoride reflected on greater absorptions by *E. crassipes*, though in relative terms removal efficiencies were quite similar for all treatments ( $\sim 60\%$ ). Fluoride uptake was clearly intense up until day 6. Exogenous auxin contributed to greater fluoride removal per mass of plant and such removals were favored at acid to neutral conditions. Auxin probably alleviated fluoride toxic effects on *E. crassipes*. On the other hand, gibberellin did not present statistical difference. The presence of phosphorus helped in a nutrition matter as well as it may have impacted on some fluoride precipitation. Fluoride contents in plant tissues were greater than other reports and this anion was mostly stored in the leaves. Therefore, *E. crassipes* could be employed as a fluoride accumulator plant for water treatment and exogenous auxin may be used to improve the process.

**Keywords:** defluoridation, water hyacinth, accumulator plants, indole acetic acid, bioaccumulation, translocation.

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de flúor na água é um dos desafios da sociedade moderna a ser superado. Dividindo opiniões no meio científico, o flúor, embora em reduzidas concentrações seja benéfico à saúde humana, em níveis elevados se torna um problema de saúde pública apresentando-se como contaminante. Esse elemento torna-se presente na água por rotas naturais, em especial o intemperismo de material geológico; ou antrópicas, seja por disposição de efluentes ou pelo tratamento e abastecimento de água em si, no qual a fluoretação é prevista por lei (Davis et al. 2016; Santos et al. 2013). O Ministério da Saúde, a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Organização Pan-americana de Saúde (OPAS) recomendam valor máximo de 1,5 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto na água.

Entretanto, muitos corpos hídricos apresentam quantidades acima deste valor, com destaque para os subterrâneos onde comumente se observam concentrações em torno de 3 mg L<sup>-1</sup>, mas não raro acima de 20 mg L<sup>-1</sup> (Hem, 1985; Oh et al. 2012). Este excesso de fluoreto reflete em altas taxas de incidência de fluorose na população, entre outros distúrbios associados (Cheng et al., 2007; Rabb-Waytowich, 2009). Dessa forma, é necessário buscar soluções viáveis e eficientes para adequar os níveis de flúor na água quando este se torna um problema para o abastecimento das populações, sobretudo àquelas que não tem acesso a mananciais alternativos.

As técnicas convencionais de tratamento de água e efluentes abrangem, de uma forma geral, processos caros e complexos que geram resíduos difíceis de se gerenciar (lodos). Sistemas centralizados possuem ainda o desafio de alcançar plena ou ampla cobertura da população (Jung et al., 2018; Oliveira Júnior, 2013). As tecnologias que envolvem processos naturais, empregando organismos vivos e energia solar, estão ganhando cada vez mais espaço e se sobrepondo às tecnologias altamente mecanizadas, especialmente se passíveis de serem utilizadas de forma descentralizada (*in situ*) (Sundaravadivel e Vigneswaran, 2010; Tangahu, 2011; Zavoda, 2001). Dessa forma, técnicas de tratamento mais simples e econômicas, ainda assim eficientes e, não menos importante, de fácil acesso para melhorar a qualidade das águas estão sob investigação. Uma dessas alternativas é a fitorremediação.

A fitorremediação é uma abordagem relativamente emergente que nas últimas décadas, devido à necessidade premente de encontrar métodos alternativos, evidenciou os benefícios da associação de microrganismos e plantas (Abhilash et al., 2009b; Kaur et al., 2019). O método

tem se mostrado efetivo no tratamento *in situ* de uma variedade de contaminantes, inclusive os tóxicos e persistentes (Boukhris et al., 2015; Zavoda, 2001). As espécies químicas presentes no meio são, de alguma forma, removidas ou degradadas por diversos processos como por exemplo fitoestabilização, fitofiltração, fitovolatilização, fitoextração, que em resumo reduzem o risco de contaminação em solos e águas superficiais ou subterrâneas (Abhilash, 2009a; Ghosh, 2005; Mendez, 2007; Sundaravadivel e Vigneswaran, 2010). Ademais, a fitorremediação é uma estratégia adotada não somente para a depuração de águas residuárias, mas também ao pré-tratamento de águas de abastecimento que não apresentam as características desejadas para consumo, bem como à melhoria da qualidade da água pluvial e amortecimento de vazões de cheia, tal qual ocorre com o emprego de wetlands construídas (Castillo-Valenzuela et al., 2017; Kurzbaum et al., 2012).

Em relação ao fluoreto, estudos podem ser observados na literatura no que se refere à fitorremediação propriamente dita, especialmente as abordagens que buscam espécies acumuladoras e tolerantes a este ânion (Tabela 2.3, capítulo II). Embora não seja elemento essencial para as plantas, elas assimilam fluoreto presente no solo, água ou de emissões gasosas oriundas de atividades industriais (Jha et al., 2008; Jha et al., 2009; Sant'Anna-Santos et al., 2014). A absorção do íon fluoreto presente no meio ocorre passivamente através das raízes por processos de difusão, onde é distribuído tanto via simplástica quanto apoplástica para outras partes da planta ou via xilema até as folhas (Singh et al., 1995; Hong et al., 2016). Stevens et al. (1998) apontaram que a absorção de flúor pelas plantas está diretamente relacionada à sua especiação, que por sua vez é dependente do pH, e à atividade do íon fluoreto.

Como o flúor é bastante recorrente na natureza, as plantas podem apresentar traços deste elemento em seus órgãos, mesmo em meios não enriquecidos deste composto. A maioria das plantas apresenta sinais de fitotoxicidade em baixas concentrações de flúor, sendo algumas espécies extremamente sensíveis à presença desse elemento no meio (Jha et al., 2009). Em contrapartida, apesar de o excesso de flúor promover efeitos negativos na maioria das plantas, algumas espécies são tolerantes a meios ricos neste elemento, sendo acumuladoras (Baunthiyal e Sharma, 2012; Stevens et al., 1998). Além disso, as condições ambientais, a toxicidade do poluente e as condições do meio onde as plantas estão presentes influenciam na eficiência da fitorremediação, pois a sobrevivência e desempenho das plantas e microbiota são afetados por tais circunstâncias (Danh, 2009).

À vista disso, nota-se que a fitorremediação, como tecnologia relativamente recente, requer mais pesquisas sobre as condições do meio em que se encontram as plantas, bem como, as próprias plantas (Danh, 2009). No caso do fluoreto, os estudos sobre concentrações na água e a absorção deste elemento pelas plantas relacionado ao pH e ao potencial redox mostram resultados contraditórios (Ruan et al., 2004; Stevens et al., 1998). Conhecer esses parâmetros e, a partir deles, prospectar estratégias de potencialização do desempenho das plantas contribuiria para o aperfeiçoamento do processo como um todo. Pesquisas recentes com a utilização de fitormônios em processos de fitorremediação frente a variados contaminantes têm alcançado resultados notáveis (Ali et al. 2013; Bulak et al. 2014; Cassina et al. 2012; Farooq et al. 2015; Fässler et al. 2010; Khan et al. 2015; López et al. 2005; López et al. 2007).

Os hormônios vegetais são compostos orgânicos originados em uma determinada célula com a função de promover resposta fisiológica em outra célula, funcionando como mensageiros químicos (Taiz e Zeiger, 2010). Estas moléculas são produzidas em concentrações muito pequenas, porém suficientes para, depois do seu transporte até o alvo, exercer sua designada função (Salisbury e Ross, 2012). Entre as já identificadas funções que esse grupo diverso de compostos desempenha podem ser citados tanto o estímulo quanto a inibição do crescimento, a influência na germinação, floração, frutificação, senescência, abscisão, a potencialização de outras espécies químicas (inclusive praguicidas), sinalização de densidade populacional, atenuação da toxicidade de contaminantes e aumento da tolerância ao estresse abiótico, entre outros (Cassina et al., 2012; Hedden e Sponsel, 2015; Taiz e Zeiger, 2010; Vieira et al., 2010).

Alguns compostos produzidos sinteticamente também promovem nas plantas respostas fisiológicas similares aos fitormônios naturais. Denominados reguladores do crescimento, estes compostos também atuam de maneira a aumentar ou inibir os ganhos de biomassa das plantas e influenciar seus processos metabólicos (Rodrigues et al., 2012; Taiz e Zeiger, 2010). Muito ainda não se sabe sobre a ação destas substâncias, naturais ou sintéticas. Cada uma delas opera em diversas partes da planta sob variados mecanismos. As respostas no metabolismo das plantas sob a ação desses hormônios são de difícil generalização, pois dependem da espécie, da fase de desenvolvimento, do tecido alvo da planta, das interações entre hormônios conhecidos, das condições ambientais (ex: pH) e das concentrações (ou número de aplicações) do hormônio (Casagrande Jr et al., 1999; Coelho, 1983; Hedden e Sponsel, 2015; Rodrigues et al., 2012; Salisbury e Ross, 2012).

As auxinas e as giberelinas são dois importantes grupos de hormônios vegetais. As auxinas, primeiro grupo de fitormônios identificados, estão relacionadas, principalmente, ao alongamento do caule, regulação da dominância apical, diferenciação de xilema e floema, retardamento de abscisão foliar e desenvolvimento de raízes e frutos. A principal representante das auxinas é o ácido indol-3-acético (AIA), que por ser um composto simples permitiu a síntese de muitas moléculas de atividade similar. O AIA é produzido em meristemas apicais e folhas jovens e tem uma distribuição unidirecional do ápice para a base (polar basípeta) (Davies, 2004; Finet e Jaillais, 2012; Teale et al., 2006; Taiz e Zeiger, 2010; Weijers et al., 2018).

As giberelinas, por sua vez, têm grande importância industrial e, dessa forma, econômica, sendo um grupo de substâncias que influenciam processos de alongamento do caule, de quebra de dormência em sementes, floração, senescência e indução enzimática. Cerca de 140 espécies de giberelinas já foram isoladas ou sintetizadas, embora produzi-las seja um processo demasiadamente oneroso. São representadas como  $GA_n$ , em que  $n$  significa a ordem de sua descoberta (Rodrigues et al., 2012; Taiz e Zeiger, 2010). A atividade desse grupo de hormônios está sujeita ao pH do meio e outras condições ambientais, sua concentração, número e época de aplicações (Casagrande Jr et al., 1999; Coelho, 1983).

Pouco ainda se sabe sobre o uso de fitormônios na potencialização do desempenho de plantas em processos de fitorremediação, além de que a espécie vegetal sobre a qual estes compostos estão atuando também incorre em grande diferença. Entretanto, algumas pesquisas já vem sendo reportadas (Ali et al., 2013; Banerjee e Roychoudhury, 2020; Du et al., 2011; Farooq et al., 2015; Fässler et al., 2010; Gadi et al., 2020; López et al., 2005; López et al., 2007).

As plantas aquáticas são espécies vasculares de grande adaptabilidade ao meio e ao clima, capazes de prosperar em ambientes permanentemente ou periodicamente alagados. Elas podem ter suas raízes fixadas no fundo do leito ou serem flutuantes. No geral, têm rápido ganho de biomassa, logo, rápida proliferação, podendo em muitos casos se tornarem problemas estéticos ou de navegação em um corpo d'água. O potencial dos seus metabolismos robustos, que lhes confere resistência a estresses abióticos diversos e potencial acumulador, é comumente aproveitado em processos de fitorremediação, como em wetlands construídas por exemplo. Ademais, são plantas de fácil acesso e manipulação (Kadlec e Wallace, 2009; Tanner, 1996). Portanto, adotá-las em processos de fitorremediação de contaminantes, entre eles, o flúor, é uma alternativa econômica que não gera tantos resíduos quanto métodos de desfluoretação

tradicionais e ainda é passível de aproveitamento da biomassa (Ajithram et al, 2020; Cao et al., 2019; Riguetto et al., 2020; Saufi et al., 2020).

Os aguapés (*Eichhornia crassipes*), por exemplo, são macrófitas aquáticas flutuantes e livres, com as raízes abaixo da superfície, largamente encontradas em ambientes lênticos tropicais e subtropicais, incluindo o Brasil. De rápida propagação, por vezes se tornam um problema para atividades como navegação, pesca, irrigação e captação de água (Pieterse et al., 1979; Trindade et al., 2010). Diversos estudos empregando esta espécie em processos de fitorremediação podem ser encontrados na literatura, embora ainda haja relativa escassez no caso do fluoreto (Cao et al., 2019; Hadad et al., 2011; Lin et al., 2020; Lin; Li, 2016; Patil et al., 2020; Qin et al., 2016; Ribeiro et al., 2019; Saleh, 2012; Shao et al., 2019; Sinha et al., 2003; Souza et al., 2018).

Em suma, é preciso adequar as concentrações de fluoreto na água, de acordo com as recomendações vigentes, quando este se torna um problema. A fitorremediação é uma abordagem que vem sendo amplamente adotada para diversos poluentes, embora em menor frequência para este haleto. Há, ainda, muito espaço para estratégias de otimização desse processo de tratamento, tal como, a utilização de fitormônios. Portanto, teve-se como objetivo desta pesquisa avaliar o efeito da utilização de dois fitormônios, auxina (AIA) e giberelina (GA<sub>3</sub>), no desempenho de *Eichhornia crassipes* no processo de fitorremediação de águas enriquecidas com fluoreto.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Local e aclimação das plantas

Dois experimentos foram conduzidos de maneira sequencial no Laboratório da Qualidade Ambiental (LQA) do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Foram utilizados a Filtragem Definitiva (FD) e o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), delineamentos multivariados, para avaliar a influência das variáveis auxina (ácido indol-3-acético, AIA), giberelina (GA<sub>3</sub>), pH, concentração de fósforo e concentração de fluoreto.

Os aguapés (*Eichhornia crassipes*) foram coletados no horto botânico da UFV (20° 45' 37" S 42° 52' 04" O) e higienizados com solução de hipoclorito de sódio e água corrente. Em seguida, foram aclimatados no Laboratório da Qualidade Ambiental (LQA) por 30 dias em recipientes de polietileno contendo solução nutritiva de Clark (1975) sob pH de 6,5. As plantas foram mantidas em temperatura ambiente e luminosidade artificial controlada, sem incidência de luz solar direta, sob fotoperíodo de 16 horas de luz para 8 horas de escuro controlado por *timer*. A estrutura de iluminação (Fig. 3.1) continha lâmpadas fluorescentes tubulares brancas (32 mm X 1212 mm, 40 W, 2650 lm). As lâmpadas posicionavam-se a 60 centímetros acima dos recipientes, resultando numa intensidade luminosa média de 41,6  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Essas condições foram mantidas durante a aclimação e realização dos experimentos. A solução nutritiva foi renovada semanalmente.

### 2.2 Filtragem Definitiva

#### 2.2.1 Delineamento

Primeiramente, foi realizada uma triagem das variáveis utilizando-se a Filtragem Definitiva (FD). Este delineamento é aplicado quando se deseja identificar, dentre um número considerado elevado de variáveis, aquelas mais determinantes ao processo de interesse. As filtrações definitivas são um tipo de experimento de resolução IV, isto é, os efeitos principais não são confundidos com nenhuma interação de 2 fatores. Os fatores contínuos, como é o caso das variáveis aqui adotadas, têm 3 níveis nos experimentos (-1, 0 e 1). A filtração definitiva é útil quando se pretende considerar termos lineares e quadráticos na identificação dos fatores mais críticos que são mantidos em experimentos posteriores, ao passo que os menos críticos podem ser descartados a critério do pesquisador.



Figura 3.1 – Estrutura de iluminação e aclimação de aguapés montada no Laboratório de Qualidade Ambiental. Fonte: do autor.

Os valores adotados para cada variável independente para o experimento de Filtragem Definitiva (Tabela 3.1) foram estabelecidos com base em ampla revisão bibliográfica e codificados para -1, 0 e 1 com auxílio do programa de análises estatísticas Minitab. Decidiu-se fixar como zero para os fitormônios o valor codificado -1, no intuito de se avaliar, não somente o efeito de uma dose não-nula, como também se a simples presença dos mesmos exerce, de fato, diferença para o processo em estudo. Para o pH, estabeleceu-se que deveriam ser avaliadas, inicialmente, uma condição ácida, outra básica e a de neutralidade. O efeito da concentração de fósforo (P) foi avaliado adotando-se valores baseados no teor indicado para solução nutritiva de Clark, dobrando-se e triplicando-se o mesmo. A atividade do íon fluoreto gerou efeitos significativos para estudos de fitorremediação com outras espécies de plantas. A fim de corroborar esta observação para a espécie aqui empregada, foram testadas 3 concentrações deste ânion.

Tabela 3.1 – Valores de auxina (AIA), giberelina (GA<sub>3</sub>), pH, concentração de fósforo e concentração de fluoreto utilizados em experimento de Filtragem Definitiva.

Variável	Código		
	-1	0	1
AIA (µM)	0	5	10
GA <sub>3</sub> (µM)	0	25	50
pH	5	7	9
P (mg L <sup>-1</sup> )	2,14	4,28	6,42
F (mg L <sup>-1</sup> )	5	10	15

De acordo com os valores adotados para os fatores e inseridos no programa Minitab, foram gerados 13 tratamentos com diferentes combinações entre esses fatores, sendo um ensaio no ponto central (Tabela 3.2).

### 2.2.2 Rotina experimental

O experimento foi realizado no mês de abril, 2019, em que a temperatura média na cidade de Viçosa foi de 20,3 °C. O ensaio foi realizado em recipientes de polietileno com 25 cm de diâmetro, contendo 2 litros de solução nutritiva de Clark (1975), além das circunstâncias para cada tratamento. Utilizou-se uma planta por recipiente, isto é, 13 recipientes no total e estes foram aleatorizados sob a estrutura de iluminação utilizada também na fase de aclimatação. Dois outros recipientes foram mantidos a parte para fins de controle, sendo um com 15 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto mas sem planta e outro sem fluoreto (0 mg L<sup>-1</sup>) com uma planta de *E. crassipes*. O ensaio teve duração total de 10 dias, sendo que no quinto dia os recipientes foram redistribuídos de forma aleatória sob a estrutura de iluminação.

O aporte de fluoreto, de acordo com as concentrações de cada tratamento, foi realizado por meio de alíquotas de solução estoque de fluoreto de sódio (NaF). O ajuste de pH foi feito com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). O hormônio auxina foi administrado via solução a partir de solução estoque, ao passo que a giberelina foi pulverizada com auxílio

de borrifador de mãos já na concentração desejada com 20 mL de solução. Utilizou-se uma estrutura protetora em volta do recipiente para garantir que o líquido pulverizado atingisse integralmente a planta e cada pulverização ocorreu distante dos outros recipientes. Por fim, as concentrações de fósforo foram aportadas por meio de alíquotas de solução estoque de fosfato de cálcio monobásico,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 3.2 – Tratamentos gerados pelo programa Minitab para o experimento de Filtragem Definitiva com base nos valores inseridos para os fatores avaliados.

Valores codificados						Valores reais*				
Ensaio	Aux	GA <sub>3</sub>	pH	P	F	Aux	GA <sub>3</sub>	pH	P	F
1	0	1	1	1	1	5	50	9	6,42	15
2	0	-1	-1	-1	-1	5	0	5	2,14	5
3	1	0	1	-1	-1	10	25	9	2,14	5
4	-1	0	-1	1	1	0	25	5	6,42	15
5	1	1	0	1	-1	10	50	7	6,42	5
6	-1	-1	0	-1	1	0	0	7	2,14	15
7	1	-1	1	0	1	10	0	9	4,28	15
8	-1	1	-1	0	-1	0	50	5	4,28	5
9	1	-1	-1	1	0	10	0	5	6,42	10
10	-1	1	1	-1	0	0	50	9	2,14	10
11	1	1	-1	-1	1	10	50	5	2,14	15
12	-1	-1	1	1	-1	0	0	9	6,42	5
13	0	0	0	0	0	5	25	7	4,28	10

\*Vide Tabela 1 para unidades de medida dos parâmetros.

### 2.2.3 Análises laboratoriais e estatísticas

As medições de pH e potencial de oxirredução foram realizadas diariamente com sonda multiparâmetro.

A evapotranspiração foi calculada com base na diferença de volume em cada recipiente entre o início e o final do experimento. A evapotranspiração média foi calculada dividindo-se essa diferença de volume por 10 dias e os valores observados foram utilizados para cálculo de balanço de massa de fluoreto no sistema.

A determinação das concentrações de fluoreto em solução ocorreu após o período de 10 dias utilizando-se método potenciométrico indicado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, método 4500-F<sup>-</sup> C (APHA, 2017), no qual se utiliza eletrodo de íon seletivo e uma solução de ajuste de pH e força iônica, TISAB (*Total ionic strength adjustment buffer*). Para tal, foi utilizado um eletrodo modelo Thomas Scientific. As leituras são dadas em milivolt e convertidas em mg L<sup>-1</sup> por meio de curva de calibração. As curvas de calibração geradas para determinação dos teores de fluoreto nas amostras apresentaram coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) superiores a 98%.

Com o registro da evapotranspiração e das concentrações finais de fluoreto nas soluções de cada tratamento, realizou-se balanço de massa para determinação da massa de fluoreto removida (Equação 3.1) e da massa de fluoreto removida por massa seca de planta em cada tratamento (Equação 3.2), sendo essas as variáveis respostas. Importante ressaltar, entretanto, que a variável resposta massa de fluoreto removida por massa seca de planta não se trata de bioacumulação, uma vez que estes resultados não foram obtidos por análises de fluoreto nos tecidos vegetais. Esta foi uma estratégia adotada para se amortecer o efeito da diferença entre a biomassa das plantas. Em outras palavras, assumiu-se que a massa de fluoreto removida de cada solução se deu em decorrência da ação da planta inserida no respectivo recipiente, sendo a grandeza desta ação influenciada pela massa da planta correspondente. No caso, adotou-se a massa das plantas em base seca.

$$F_{rem}^{-} = [F^{-}]_i \cdot V_i - [F^{-}]_f \cdot V_f \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$F_{rem/planta}^{-} = \frac{[F^{-}]_i \cdot V_i - [F^{-}]_f \cdot V_f}{MS_{planta}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

$F_{rem}^{-}$  = Fluoreto removido em miligramas (mg);

$F_{rem/planta}^{-}$  = Fluoreto removido por massa seca de planta em miligramas por grama (mg g<sup>-1</sup>);

$[F^{-}]_i$  = Concentração inicial de fluoreto em miligramas por litro (mg L<sup>-1</sup>);

$[F^{-}]_f$  = Concentração final de fluoreto (10 dias) em miligramas por litro (mg L<sup>-1</sup>);

$V_i$  = Volume inicial em litros (L), no caso 2 L;

$V_f$  = Volume final em litros (L);

$Ms_{planta}$  = Massa seca de planta em gramas (g).

Os resultados foram analisados com auxílio do programa de análises estatísticas Minitab 18, no qual gráficos de Pareto foram gerados para selecionar as variáveis que se mostraram mais relevantes para o processo de fitorremediação. As três variáveis selecionadas foram adotadas no experimento seguinte (DCCR).

## 2.3 Delineamento Composto Central Rotacional

### 2.3.1 Delineamento

Com base nos resultados observados na fase de triagem do estudo (filtragem definitiva), foi elaborado outro experimento seguindo um delineamento composto central rotacional (DCCR) para três fatores ( $2^3$ ): auxina, fósforo e pH. Este tipo de delineamento de segunda ordem é o mais utilizado para obtenção de superfície de resposta e permite reduzido número de ensaios em relação a um fatorial completo, o que implica em economia de recursos, tempo e trabalho, sem prejuízo na qualidade da resposta obtida. Aos fatores são atribuídos cinco valores codificados como  $-\alpha$ , -1, 0, 1 e  $\alpha$ , sendo  $\alpha = 1,682$  (valor de alfa para DCCR com 3 fatores). Os níveis atribuídos aos fatores auxina, fósforo e pH foram baseados nos resultados observados no experimento prévio de filtragem e estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Valores de auxina, pH e concentração de fósforo utilizados no delineamento composto central com 3 fatores ( $\alpha = 1,682$ ).

Fator	Código				
	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
Auxina ( $\mu\text{M}$ )	0	0,51	1,25	1,99	2,50
pH	5	5,8	7	8,2	9
P ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,00	2,82	5,50	8,18	10,00

De acordo com os valores adotados para os fatores e inseridos no programa Minitab, foram gerados 18 tratamentos com diferentes combinações entre esses fatores, sendo 4 repetições no ponto central (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Tratamentos gerados pelo programa Minitab para o experimento em Delineamento composto central rotacional (DCCR) com base nos valores inseridos para os fatores avaliados.

Valores codificados				Valores decodificados*		
Tratamento	Aux	P	pH	Aux	P	pH
1	-1	-1	-1	0,51	2,82	5,81
2	1	-1	-1	1,99	2,82	5,81
3	-1	1	-1	0,51	8,18	5,81
4	1	1	-1	1,99	8,18	5,81
5	-1	-1	1	0,51	2,82	8,19
6	1	-1	1	1,99	2,82	8,19
7	-1	1	1	0,51	8,18	8,19
8	1	1	1	1,99	8,18	8,19
9	- $\alpha$	0	0	0,00	5,50	7,00
10	$\alpha$	0	0	2,50	5,50	7,00
11	0	- $\alpha$	0	1,25	1,00	7,00
12	0	$\alpha$	0	1,25	10,00	7,00
13	0	0	- $\alpha$	1,25	5,50	5,00
14	0	0	$\alpha$	1,25	5,50	9,00
15	0	0	0	1,25	5,50	7,00
16	0	0	0	1,25	5,50	7,00
17	0	0	0	1,25	5,50	7,00
18	0	0	0	1,25	5,50	7,00

\*Vide Tabela 3 para unidades de medida dos parâmetros.

### 2.3.2 Rotina experimental

O experimento foi realizado no mês de outubro, 2019, em que a temperatura média na cidade de Viçosa foi de 21,8 °C. O ensaio foi realizado em recipientes de polietileno com 25 cm de diâmetro, contendo 2 litros de água, além das circunstâncias para cada tratamento. Utilizou-se uma planta por recipiente, isto é, 18 no total e estes foram aleatorizados sob a estrutura de iluminação. O ensaio teve duração total de 10 dias, sendo que no terceiro dia foi acrescentada solução nutritiva de Clark (1975) a 50% e no quinto dia os recipientes foram redistribuídos de forma aleatória sob a estrutura de iluminação.

Em todos os tratamentos, as plantas foram expostas a uma concentração de fluoreto de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Dois outros recipientes foram mantidos a parte para fins de controle, sendo um com  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto mas sem planta e outro sem fluoreto ( $0 \text{ mg L}^{-1}$ ) com uma planta de *E. crassipes*. O aporte de fluoreto foi realizado por meio de solução estoque de fluoreto de sódio (NaF). O hormônio auxina foi administrado via solução a partir de solução estoque. As concentrações de fósforo foram aportadas por meio de alíquotas de solução estoque de fosfato de cálcio monobásico,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Por fim, o ajuste de pH foi feito com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

Os valores de pH foram aferidos diariamente. Uma amostragem de 15 mL em cada recipiente ocorreu nos dias 3, 6 e 9 e ao final do experimento (10 dias).

### **2.3.3 Análises laboratoriais e estatísticas**

As medições de pH e a evapotranspiração foram realizadas conforme exposto no item 2.2.3.

Determinou-se a concentração de fluoreto tanto em solução quanto nos tecidos das plantas, separando-as em parte aérea e raiz. A determinação de fluoreto em solução ocorreu para os dias 3, 6, 9 e 10, ao passo que para as plantas, essa determinação foi realizada nas raízes e parte aérea ao final do experimento seguindo o método potenciométrico conforme descrito no item 2.2.3.

Para determinação dos teores de fluoreto nos tecidos das plantas por eletrodo de íon seletivo para fluoreto, realizou-se fase prévia de extração. Para tal, as plantas foram primeiramente separadas em raízes e parte aérea e inseridas em sacos de papel para secagem em estufa a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h e, então, pesadas, moídas em moinho de esferas e peneiradas (20 mesh). Em seguida, 0,25 g de material peneirado, tanto para raízes quanto para parte aérea, foram colocados em tubos falcon de 50 mL, onde foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 1N. Os tubos foram postos em banho maria com ultrassom a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 minutos. Posteriormente, foram adicionados em cada tubo 5 mL de hidróxido de sódio (NaOH), 1 N, e 10 mL da solução ajustadora de força iônica (TISAB), portanto um volume de extração total de 20 mL. Em seguida, a leitura foi realizada com o eletrodo de íon seletivo de fluoreto para determinação da concentração em  $\text{mg L}^{-1}$  que, então, foi utilizada para determinar a massa de fluoreto contida no volume de extração (20 mL) obtido a partir de 0,25 g de amostra de tecido

de planta. Por fim, essa massa em 0,25 g de planta foi extrapolada para as massas totais da parte aérea e raiz das plantas, bem como a massa total das mesmas.

A partir dos resultados obtidos para teores de fluoreto nos órgãos das plantas, foram calculados os índices de bioacumulação e de translocação de acordo com Khandare et al. (2017). O fator de bioacumulação foi determinado com base na massa de fluoreto em tecido vegetal seco, tendo sido considerada para este cálculo a massa seca total da planta, isto é, parte aérea mais raiz, dividida pela massa de fluoreto remanescente observada na solução (Equação 3.3). Já o fator de translocação foi determinado pela razão entre a bioacumulação na parte aérea pela bioacumulação na raiz (Equação 3.4).

$$FB = \frac{(M_F)_{planta}}{(M_F)_{solução}} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$FT = \frac{[F^-]_{aérea}}{[F^-]_{raiz}} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde:

$FB$  = Fator de bioacumulação (adimensional);

$(M_F)_{planta}$  = Massa total de fluoreto na planta (parte aérea e raiz) (mg);

$(M_F)_{solução}$  = Massa de fluoreto remanescente na solução (mg);

$FT$  = Fator de translocação (adimensional);

$[F^-]_{aérea}$  = Concentração de fluoreto na parte aérea da planta ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$[F^-]_{raiz}$  = Concentração de fluoreto na raiz da planta ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Com auxílio do programa Minitab 18, foi realizada análise de variância (ANOVA) para as variáveis respostas massa de fluoreto removida em solução e massa de fluoreto removida por massa seca de planta. A resposta massa de fluoreto removida por massa seca de planta, entretanto, não se trata de fator de bioacumulação descrito pela Equação 3.3, uma vez que estes resultados não foram obtidos por análises de fluoreto nos tecidos vegetais, conforme exposto no item 2.2.3. A partir dos resultados observados, foram gerados gráficos de Pareto para expor a hierarquização dos efeitos das variáveis independentes, além de modelos matemáticos e

gráficos de curvas de nível que descrevem as variáveis respostas. Os pontos ótimos também foram calculados pelo programa a partir do modelo matemático obtido.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Filtragem Definitiva

Quanto maior a concentração inicial de fluoreto, maior foi a massa de fluoreto removida (Tabela 3.5). Dessa forma, os tratamentos onde havia mais fluoreto apresentaram elevadas remoções em termos absolutos. Em termos relativos, entretanto, todos os tratamentos apresentaram desempenhos muito próximos, uma vez que a porcentagem de remoção de fluoreto se deu entre 55 e 63%.

Tabela 3.5 – Fluoreto removido ( $F_{rem}$ ) em miligramas, porcentagem (F) e miligramas por grama de massa seca de planta ( $F_{rem/planta}$ ) por tratamento no ensaio de Filtragem Definitiva.

Trat.	Aux	GA <sub>3</sub>	pH	P	F	$F_{rem}$ (mg)	F (%)	$F_{rem/planta}$ (mg/g massa planta)
1	5	50	9	6,42	15	16,47	54,9	12,45
2	5	0	5	2,14	5	5,73	57,3	1,96
3	10	25	9	2,14	5	5,73	57,2	0,98
4	0	25	5	6,42	15	16,49	54,9	13,86
5	10	50	7	6,42	5	5,88	58,8	1,20
6	0	0	7	2,14	15	18,90	63	6,72
7	10	0	9	4,28	15	18,44	61,5	5,54
8	0	50	5	4,28	5	6,17	61,7	1,74
9	10	0	5	6,42	10	12,37	61,8	5,79
10	0	50	9	2,14	10	12,51	62,5	9,27
11	10	50	5	2,14	15	18,40	61,3	5,22
12	0	0	9	6,42	5	5,95	59,5	8,88
13	5	25	7	4,28	10	11,89	59,4	2,73

Dentre as variáveis avaliadas neste experimento de triagem, a concentração inicial de fluoreto promoveu efeito consideravelmente superior às outras variáveis a ponto de ofuscá-las quando considerados os efeitos principais para a variável resposta massa de fluoreto removida a 10% de significância (Fig. 3.2).

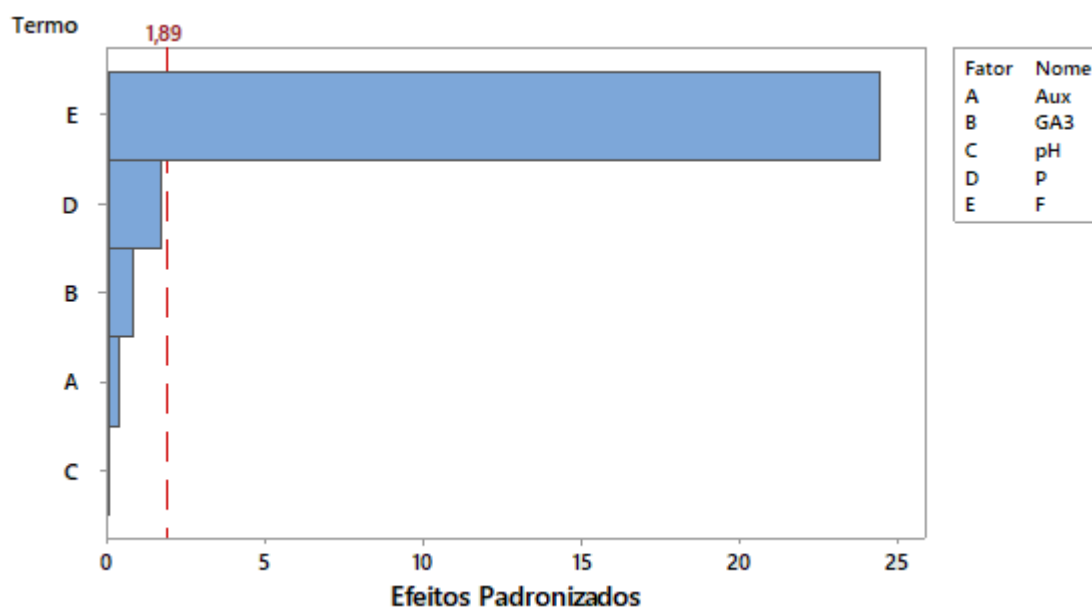


Figura 3.2 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais dos fatores auxina (A), giberelina (B), pH (C), concentração inicial de fósforo (D) e concentração inicial de fluoreto (E) sobre a resposta massa de fluoreto removida para  $\alpha = 10\%$ .

A correlação positiva entre acumulação de fluoreto e concentração à qual a planta foi exposta também foi observada para *Avena sativa* e *Lycopersicon esculentum* (Stevens et al., 1998), *Camellia sinensis* (Ruan et al., 2004), *Linaria vulgaris* e *Mentha arvensis* (Kostyshin et al., 2011), *Olea europaea* (Zouari et al., 2014), *Camellia japônica* e *Saccharum officinarum* (Camarena-Rangel et al., 2015), *Pistia stratiotes* e *Eicchornia crassipes* (Karmakar et al., 2016) e *Pistia stratiotes* (Karmakar et al., 2018). Khandare et al. (2017), apesar de apresentarem porcentagens decrescentes de acumulação de fluoreto com o aumento da concentração inicial, para termos absolutos, na verdade, a absorção de *Nerium oleander* também aumentou. A acumulação de fluoreto, um ânion não essencial às plantas, é bastante variável entre diferentes espécies de plantas expostas a diferentes concentrações do poluente (Kostyshin et al., 2011; Stevens et al., 1998). Karmakar et al. (2018), embora tenham observado acumulações crescentes em *P. stratiotes* e *E. crassipes* com o aumento da concentração de fluoreto, não identificaram o mesmo comportamento em *Spirodela polyrhiza*. O mesmo ocorreu para outras espécies avaliadas por Kostyshin et al. (2011).

Para a variável resposta massa de fluoreto removida por massa seca de planta, a concentração inicial de fluoreto, auxina e concentração de fósforo apresentaram efeito significativo para 10% de significância, ao passo que pH e giberelina não o fizeram (Fig. 3.3). O modelo gerado se ajustou bem aos dados obtidos, respondendo por 79% deles ( $R^2$ ). A análise dos resíduos, indicou uma distribuição aleatória e variância constante, que atestam a qualidade do modelo.

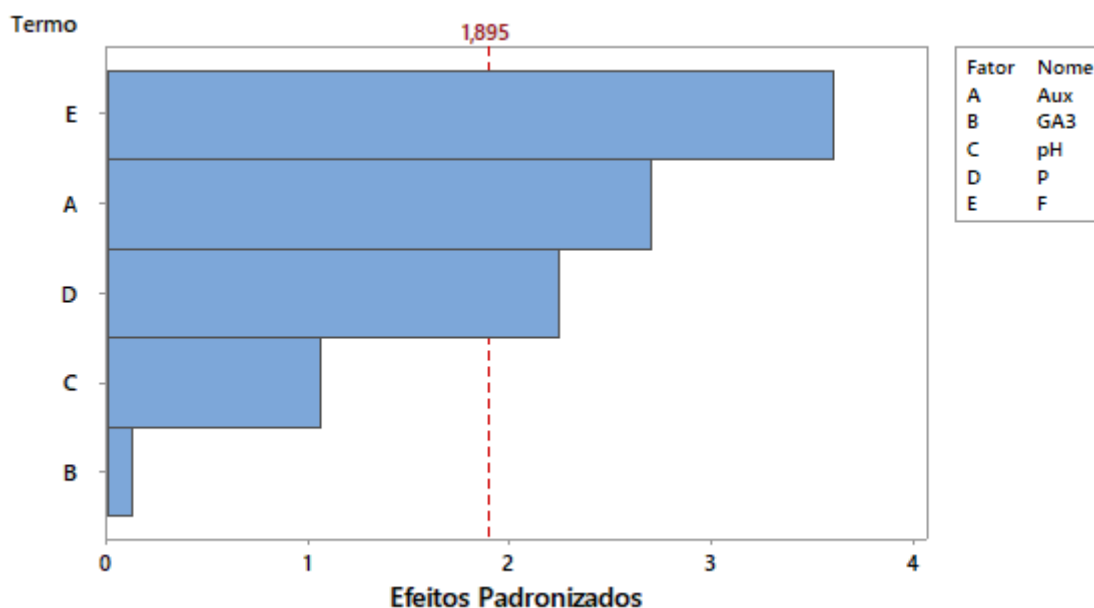


Figura 3.3 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais dos fatores auxina (A), giberelina (B), pH (C), concentração inicial de fósforo (D) e concentração inicial de fluoreto (E) sobre a resposta massa de fluoreto removida por massa seca de planta para  $\alpha = 10\%$ .

A suplementação de auxina via solução para *E. crassipes* pode ter aumentado a tolerância aos efeitos fitotóxicos de fluoreto e facilitado a assimilação deste contaminante tal qual ocorreu em outros trabalhos para outros contaminantes, como chumbo (Du et al., 2011; Fässler et al., 2010; López et al., 2005; López et al., 2007), cádmio (Ali et al., 2013; Farooq et al., 2015) e zinco (Fässler et al., 2010). Além disso, a presença deste fitormônio contribuiu no ganho de biomassa de *E. crassipes*, tendo sido o único fator com efeito significativo ( $\alpha = 5\%$ ) para esta variável resposta.

Já em relação ao fósforo, Braga et al. (2021) também observaram efeito significativo deste composto na fitorremediação de fluoreto por *Landoltia punctata*, no qual maiores suplementações de fósforo promoveram maiores remoções de fluoreto. Fluoreto e fósforo, este último na forma de fosfato, não competem pelos sítios de absorção nas raízes das plantas (Stevens et al., 1998). A limitação de fósforo, entretanto, pode prejudicar o desenvolvimento

das plantas e reduzir as taxas de transpiração e absorção de água, que por consequência diminui a assimilação de fluoreto que adentra as raízes de maneira passiva (Buwalda & Warmenhoven, 1999; Ren et al., 2015; Xian-Chen et al., 2013). Ademais, a presença de fósforo pode incorrer, em partes, no escape de íons fluoreto da solução via precipitação de fluoroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), um processo que inclusive tem sido explorado como técnica de desfluoretação de águas (Ekamparam & Singh, 2020; Zhu et al., 2021).

Durante os 10 dias de experimentação, os valores de pH dentre os tratamentos, desconsiderando-se os valores iniciais, variaram de 4,42 a 7,53, sendo que aproximadamente 70% dos dados compreenderam-se entre 6,5 e 7,5 (Figura 3.3). Dessa forma, observa-se que a atividade das plantas contribuiu para trazer o pH do meio para uma zona de neutralidade na maioria dos tratamentos em boa parte do tempo. Quando na presença de elementos tóxicos, as raízes das plantas atuam na liberação de exudados com capacidade de promover alterações de pH (Javed et al., 2013). O pH do meio tem influência direta na quantidade de íons fluoreto biodisponíveis tanto para processos de absorção quanto adsorção na zona radicular das plantas (Stevens et al., 1998; Karmakar et al., 2018). Banerjee e Roychoudhury (2019) apontaram que o pH também é característico dos locais onde as plantas tendem a acumular fluoreto, com maior tendência disso ocorrer em organelas com meio alcalino, tal qual, por exemplo, as mitocôndrias.

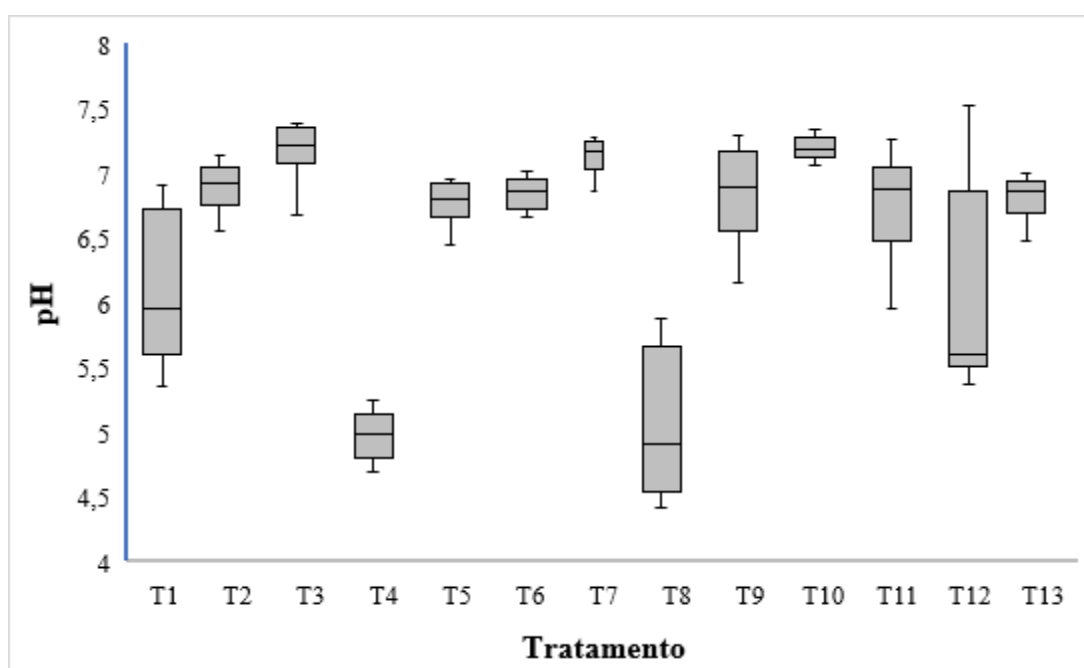


Figura 3.4 – Gráfico Box-plot com os dados de monitoramento do pH para os tratamentos T1 a T13 ao longo dos 10 dias do ensaio.

De acordo com o observado, portanto, ficou claro que a concentração inicial de fluoreto foi muito influente na absorção deste ânion pelas plantas *E. crassipes*, confirmando a observação de outros autores para diferentes plantas também expostas a este contaminante. Assim, a tomada de decisão com base nas análises estatísticas se deu por não prosseguir com esta variável no experimento seguinte de DCCR, mesmo tendo sido a mais significativa. Sugere-se para trabalhos futuros que se trabalhe com esta variável de maneira univariada, expandindo-se o intervalo aqui adotado com o objetivo de se buscar a concentração para a qual não haja mais incrementos na absorção de fluoreto por *E. crassipes* em razão dos efeitos fitotóxicos deste ânion. Em razão de não ser corriqueiro encontrar em corpos hídricos concentrações de fluoreto acima de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , exceto aqueles que são alvo direto de despejos industriais, decidiu-se não prosseguir com este fator no experimento subsequente.

Na sequência de variáveis independentes que foram mais importantes para remoção de fluoreto por massa seca de planta (Fig. 3.3), tem-se o fitormônio auxina, a concentração inicial de fósforo e o pH, embora esta última não tenha se mostrado significativa a 10% no intervalo avaliado. Essas variáveis foram conduzidas ao experimento seguinte em delineamento composto central rotacional.

Baseado nos gráficos de contorno gerados com o programa Minitab (Fig. 3.5), observou-se que em relação à auxina as maiores remoções de fluoreto se deram numa faixa abaixo de  $5 \mu\text{M}$  (tons mais escuros de verde), mais especificamente abaixo de  $3 \mu\text{M}$ . Concentrações elevadas de auxinas sintéticas podem promover efeitos tóxicos nas plantas, especialmente as dicotiledôneas, e inclusive são empregadas nessas condições como herbicidas (Solomon e Bradley, 2014). A concentração inicial de fluoreto e fósforo, representadas por F e P na Figura 3.5, respectivamente, de fato, promoveram maiores remoções por massa de planta tão maior foram estas variáveis. Os gráficos apontam que para ambas há possibilidade de respostas ainda maiores fora dos intervalos adotados, no caso acima de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  para F e de  $6,42 \text{ mg L}^{-1}$  para P.

Com essas observações, portanto, foi realizado o planejamento do experimento seguinte em delineamento composto central rotacional, restringindo, ampliando ou mantendo a região trabalhada para as variáveis que prosseguiram sendo avaliadas.

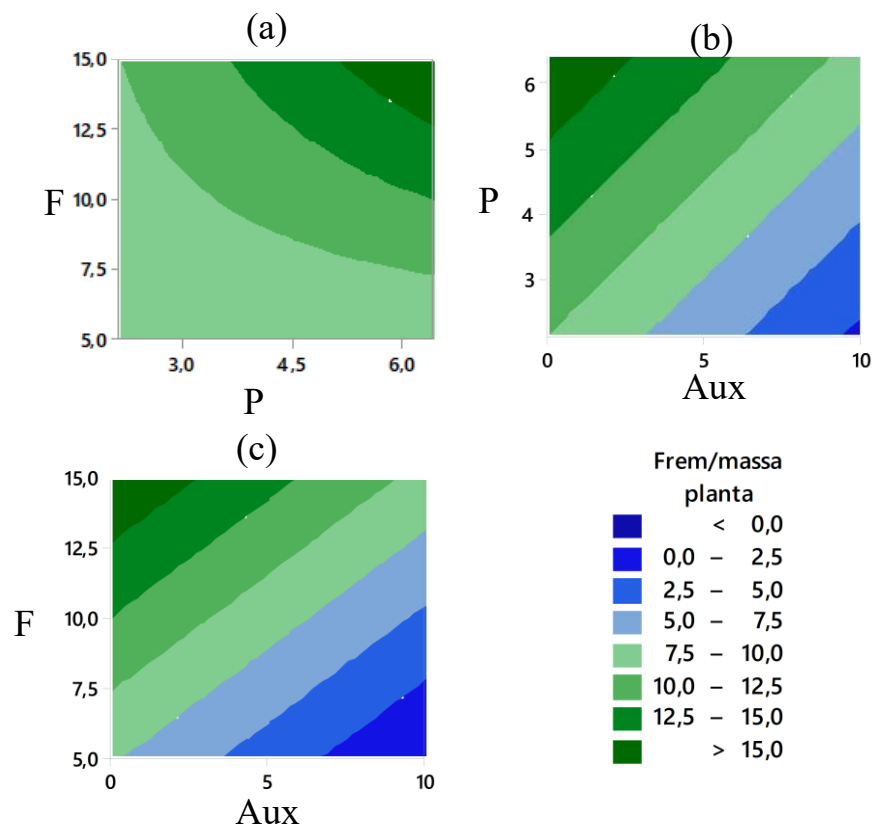


Figura 3.5 – Gráficos de contorno da variável resposta miligrama de fluoreto removido por grama de massa seca de planta considerando pares de variáveis independentes, sendo **(a)** F x P; **(b)** P x Aux; **(c)** F x Aux. Para cada par de variáveis representadas em um gráfico, as outras três foram mantidas no ponto central, sendo Aux = 5  $\mu$ M, GA<sub>3</sub> = 25  $\mu$ M, pH = 7, P = 4,28 mg L<sup>-1</sup> e F = 10 mg L<sup>-1</sup>. Obs: as variáveis pH e GA<sub>3</sub> não foram representadas por não terem sido significativas (10%).

### 3.2 Delineamento Composto Central

As tendências observadas no experimento anterior em Filtragem Definitiva foram utilizadas para se estabelecer os intervalos adotados para o ensaio em Delineamento Composto Central. Para o fitormônio auxina, decidiu-se por restringir a região, antes de 0 a 10  $\mu\text{M}$ , para 0 a 2,5  $\mu\text{M}$ , visto que as maiores eficiências de remoção de fluoreto por massa de planta se deram abaixo de 3  $\mu\text{M}$  (Fig. 3.3). Para a concentração de fósforo, expandiu-se o intervalo para até 10  $\text{mg L}^{-1}$ . O intervalo adotado para pH foi mantido, isto é, permaneceu de 5 a 9. A concentração inicial de fluoreto foi fixada em 15  $\text{mg L}^{-1}$  para todos os tratamentos deste ensaio, uma vez que pôde ser observado que as plantas de *E. crassipes* suportaram e conseguiram remediar um meio com tal concentração e nas circunstâncias as quais foram expostas.

A remoção de fluoreto foi avaliada ao longo dos 10 dias de ensaio, tendo sido realizadas amostragens de água nos dias 3, 6, 9 e 10. Observou-se que a maior parte da remoção ocorreu em torno dos 6 primeiros dias, tendo sido nitidamente intensa nos 3 primeiros dias para todos os tratamentos (Fig. 3.6). Do total de fluoreto removido até o décimo e último dia do experimento, entre 84 a 99% foi removido até o sexto dia, com média de 94,3%. A partir daí, os incrementos na remoção de fluoreto podem ser considerados discretos. Resultados similares foram relatados por outros autores. Sinha et al. (2000) observaram que após 7 dias *Hydrilla verticillata* não acumulou quantidades significativas de fluoreto, ao passo que Karmakar et al. (2018) apontaram absorção intensa nos 4 primeiros dias e irrisória após 8 dias de exposição para *Pistia stratiotes*. Camarena-Rangel et al. (2015) observaram decréscimo constante na concentração de fluoreto até o dia 18 quando *Camellia japonica* foi exposta à concentração inicial de 2,5  $\text{mg L}^{-1}$ . Porém, quando o meio aquoso continha 5 ou 10  $\text{mg L}^{-1}$  de fluoreto, as reduções na concentração foram drásticas nos 3 primeiros dias e a partir de então não fizeram diferença considerável.

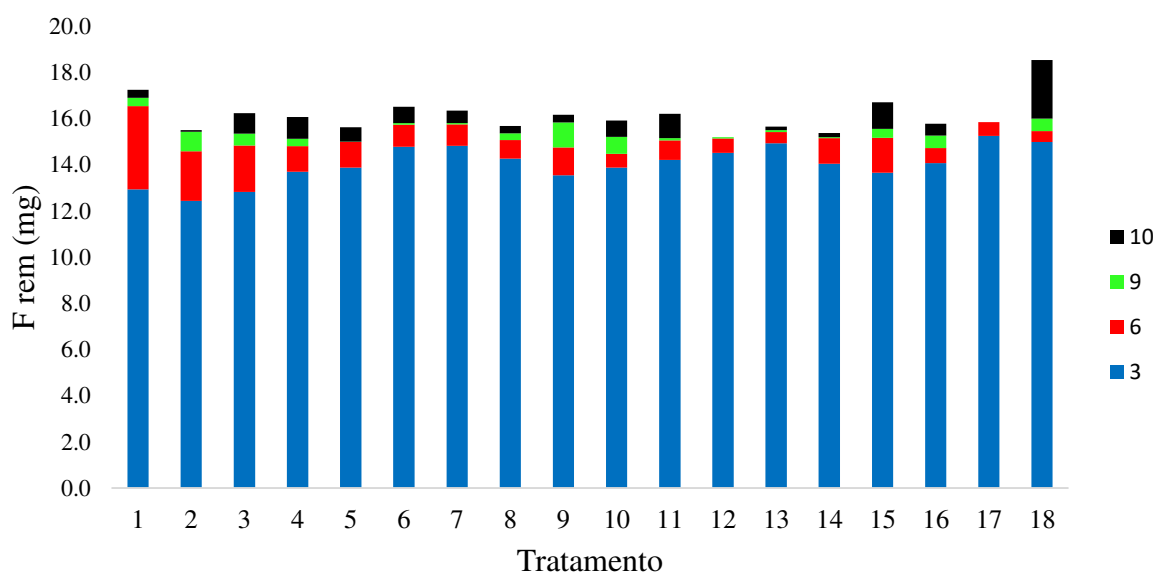


Figura 3.6 – Gráfico de barras empilhadas para os valores acumulados de fluoreto removido (mg) ao longo dos dias de experimento, sendo azul a remoção observada até o dia 3; verde, entre os dias 3 e 6; preto, entre os dias 6 e 9 e vermelho entre os dias 9 e 10.

Ao final do ensaio (10 dias), foram observadas remoções de fluoreto que variaram de 49,4 a 61,8% do total aportado no início (Tabela 3.6). Isso indica boa capacidade de *E. crassipes* em fitorremediar águas contaminadas com este ânion. Díaz e Pedraza (2010) consideraram *Saccharum officinarum* como boa remediadora por alcançar remoções de até 40% de fluoreto quando a concentração inicial foi  $4 \text{ mg L}^{-1}$ . Karmakar et al. (2016) observaram remoções entre 15 e 24% para *P. stratiotes* e entre 9 e 19% para *S. polyrhiza* quando as concentrações iniciais de fluoreto variaram entre 3 e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . No mesmo trabalho, *E. crassipes* apresentou eficiências de remoção de 12,7; 17,7; 19 e 28,2% para concentrações iniciais de 3, 5, 10 e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, em 10 dias de exposição. Dessa forma, as eficiências observadas no presente estudo, são superiores às observadas por estes últimos autores. Khandare et al. (2017) testaram 10 espécies de plantas e alcançaram remoções entre 51 e 98% quando a concentração inicial de fluoreto era de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . *Nerium oleander* foi a espécie que alcançou a maior eficiência e quando submetida a concentrações de 10, 20, 30, 40 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , apresentou porcentagens de remoção de fluoreto de 92, 81, 71, 60 e 51%, respectivamente.

Tabela 3.6 – Fluoreto removido em miligramas, porcentagem e miligramas por grama de massa seca de planta por tratamento no ensaio em Delineamento Composto Central.

<b>Trat.</b>	<b>Aux</b>	<b>pH</b>	<b>P</b>	<b>F<sub>rem</sub></b> (mg)	<b>F</b> (%)	<b>F<sub>rem/planta</sub></b> (mg/g massa planta)
<b>1</b>	0,51	5,8	2,82	17,24	57,5	4,03
<b>2</b>	1,99	5,8	2,82	15,27	50,9	6,42
<b>3</b>	0,51	5,8	8,18	16,24	54,1	4,46
<b>4</b>	1,99	5,8	8,18	16,07	53,6	5,12
<b>5</b>	0,51	8,2	2,82	15,62	52,1	5,14
<b>6</b>	1,99	8,2	2,82	16,51	55,0	4,86
<b>7</b>	0,51	8,2	8,18	16,35	54,5	4,91
<b>8</b>	1,99	8,2	8,18	15,68	52,3	4,26
<b>9</b>	0,00	7,0	5,50	16,17	53,9	4,89
<b>10</b>	2,50	7,0	5,50	15,91	53,0	6,17
<b>11</b>	1,25	7,0	1,00	16,21	54,0	4,60
<b>12</b>	1,25	7,0	10,00	14,82	49,4	4,99
<b>13</b>	1,25	5,0	5,50	15,65	52,2	6,58
<b>14</b>	1,25	9,0	5,50	15,37	51,2	4,82
<b>15</b>	1,25	7,0	5,50	16,70	55,7	5,49
<b>16</b>	1,25	7,0	5,50	15,78	52,6	5,89
<b>17</b>	1,25	7,0	5,50	15,79	52,6	4,67
<b>18</b>	1,25	7,0	5,50	18,54	61,8	5,47

Não foi possível observar tendências nos efeitos de auxina, fósforo e pH sobre a resposta miligramas de fluoreto removido ( $F_{rem}$ ) (Tabela 3.6). A análise de variância não apontou efeito significativo das variáveis independentes para  $\alpha = 10\%$ . Por sua vez, os melhores resultados para massa de fluoreto removida por massa de planta ( $F_{rem/planta}$ ), base seca, ocorreram nos tratamentos T13, T2 e T10, nessa ordem, com valores acima de  $6 \text{ mg g}^{-1}$ . Esses resultados foram alcançados em meio ácido a neutro e para valores superiores de auxina. De fato, esses dois fatores se mostraram significativos em sua interação para  $\alpha = 10\%$  e  $\alpha = 5\%$  (Fig. 3.7).

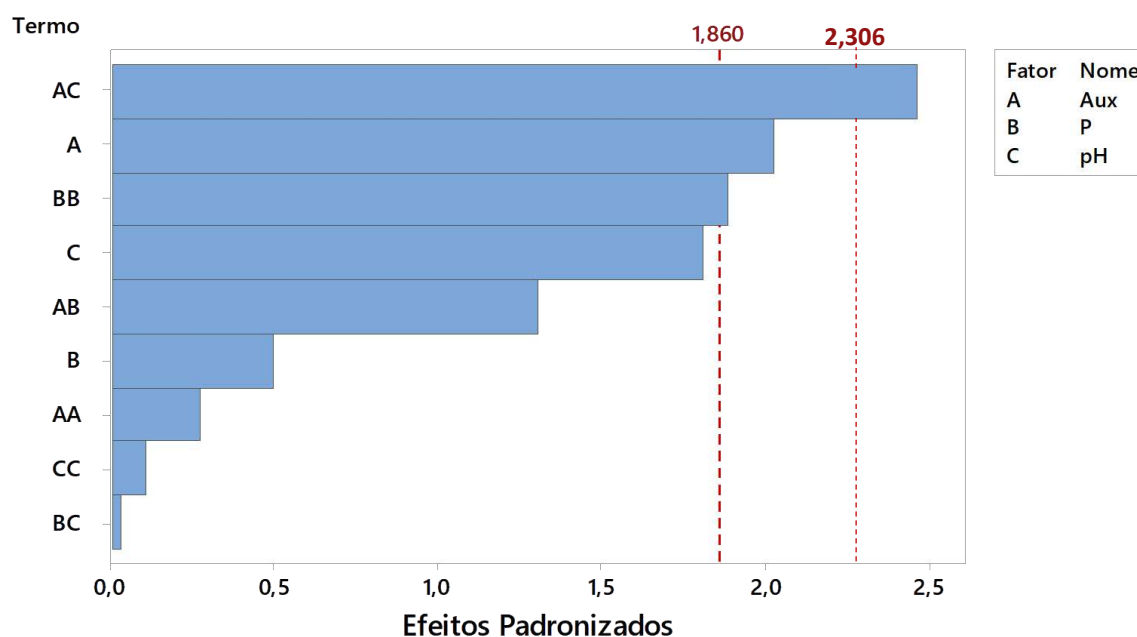


Figura 3.7 – Gráfico de Pareto para a resposta massa de fluoreto removida por de massa seca de planta ao final de 10 dias considerando o modelo quadrático completo para  $\alpha = 10\%$  (1,860) e  $\alpha = 5\%$  (2,306).

Considerando-se o modelo quadrático completo, isto é, a análise da significância dos efeitos lineares, quadráticos e da interação entre as variáveis independentes, além da interação auxina e pH (AC), o efeito linear da auxina (A) e o efeito quadrático da concentração de fósforo (BB) também foram significativos para  $\alpha = 10\%$  (Fig. 3.7). Todos os outros termos não promoveram efeito significativo na variável resposta  $F_{rem/planta}$  e, dessa forma, no intuito de tornar o modelo obtido mais simples mas sem prejudicar sua qualidade, decidiu-se descartar os três termos menos significativos, obedecendo a hierarquia. Logo, foram retirados da regressão múltipla a interação fósforo e pH (BC) e os efeitos quadráticos do pH (CC) e da auxina (AA) (Fig. 3.8). Os termos significativos para  $\alpha = 10\%$  supracitados (AC, A e BB), após desconSIDERAR os termos menos importantes do modelo, tornaram-se significativos para  $\alpha = 5\%$ . Ademais, o efeito linear do pH (C) mostrou-se significativo a 10%.

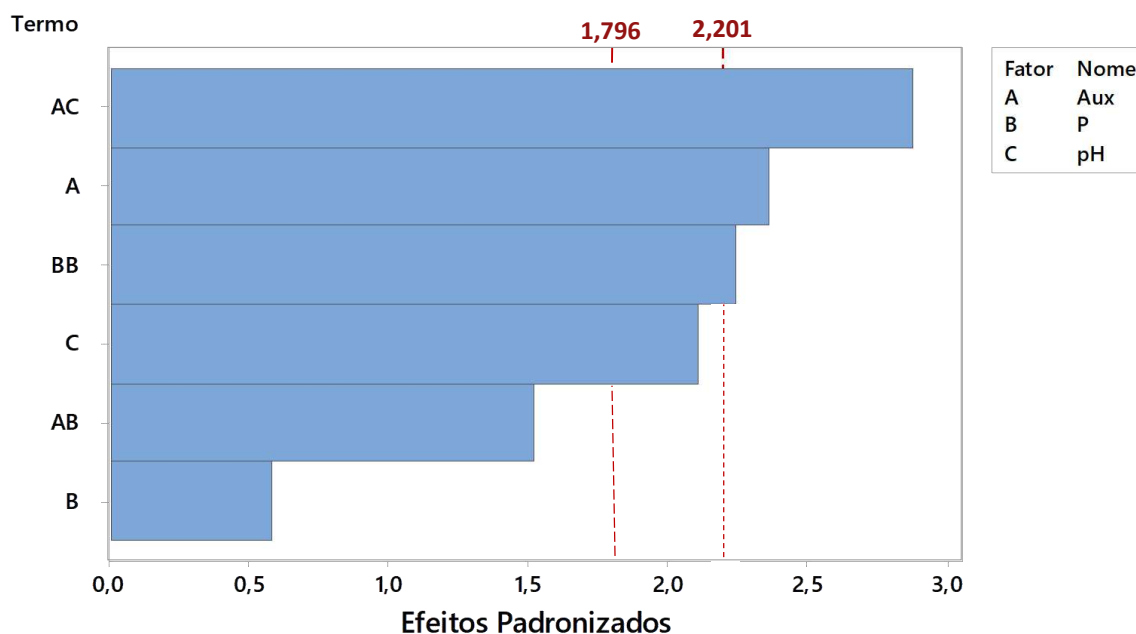


Figura 3.8 – Gráfico de Pareto para a resposta massa de fluoreto removida por de massa seca de planta ao final de 10 dias desconsiderando-se do modelo quadrático completo, os termos BC, CC e AA, para  $\alpha = 10\%$  (1,796) e  $\alpha = 5\%$  (2,201).

O modelo simplificado obtido foi significativo para  $\alpha = 5\%$  (p-valor = 0,018) e apresentou coeficiente de determinação  $R^2 = 70,2\%$ , que pode ser considerado como razoável. A falta de ajuste foi não significativa (p-valor = 0,605), indicando que o modelo, de fato, se ajusta aos dados. Na análise de homocedasticidade, o erro afetou todos os pontos igualmente e houve independência dos resíduos, uma vez que não foi observada nenhuma tendência entre eles (Fig. 3.9). O modelo está representado pela Equação 3.5.

$$F_{rem/planta} = -0,43 + 5,08 Aux + 0,592 P + 0,468 pH - 0,0415 P * P - 0,1319 Aux * P - 0,562 Aux * pH \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:

$F_{rem/planta}$  = Fluoreto removido por massa seca de planta ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Aux$  = Auxina ( $\mu\text{M}$ )

$P$  = Concentração de fósforo ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$pH$  = Potencial hidrogeniônico (adimensional).

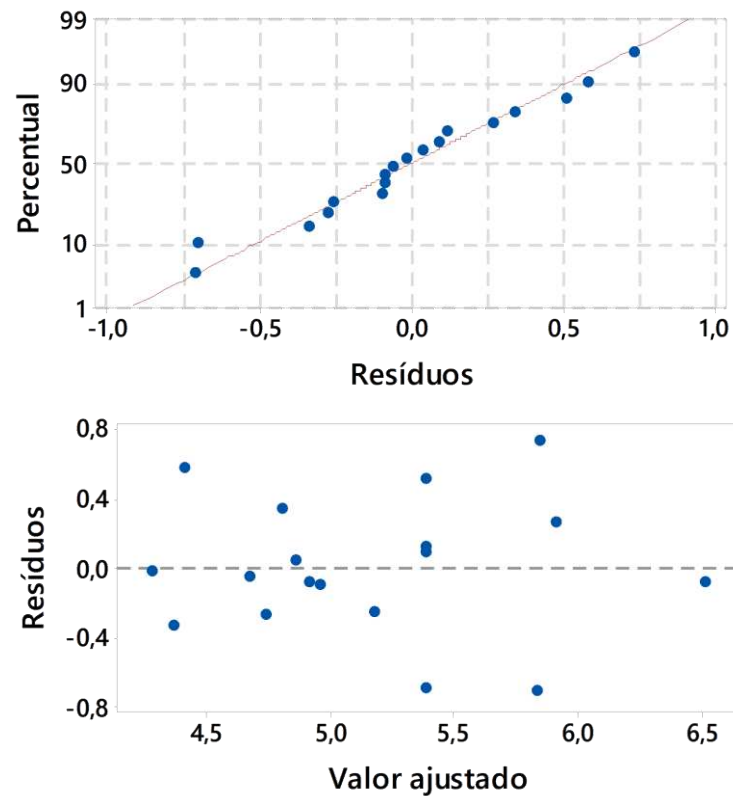


Figura 3.9 – Gráficos de resíduos para massa de fluoreto removida por massa seca de planta gerados pelo programa Minitab. (a) Probabilidade normal, indicando homogeneidade nas variâncias dos erros e (b) distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero *versus* valores ajustados.

Os gráficos de contorno apresentam, na região estudada, que as maiores remoções de fluoreto por unidade de massa de planta ocorreram para valores elevados de auxina em faixa ácido-neutra de pH (Fig. 3.10). Ressalta-se que a interação entre esses dois fatores foi significativa, além do efeito principal de auxina. Embora seja possível observar regiões com maiores valores para fluoreto removido por unidade de massa de planta quando avaliados os pares fósforo-auxina e pH-fósforo, a interação entre esses fatores não foi significativa de acordo com a análise variância. Entretanto, o fator fósforo teve seu efeito quadrático significativo ( $\alpha = 5\%$ ), indicando que este fator promove curvatura no conjunto de dados da variável resposta.

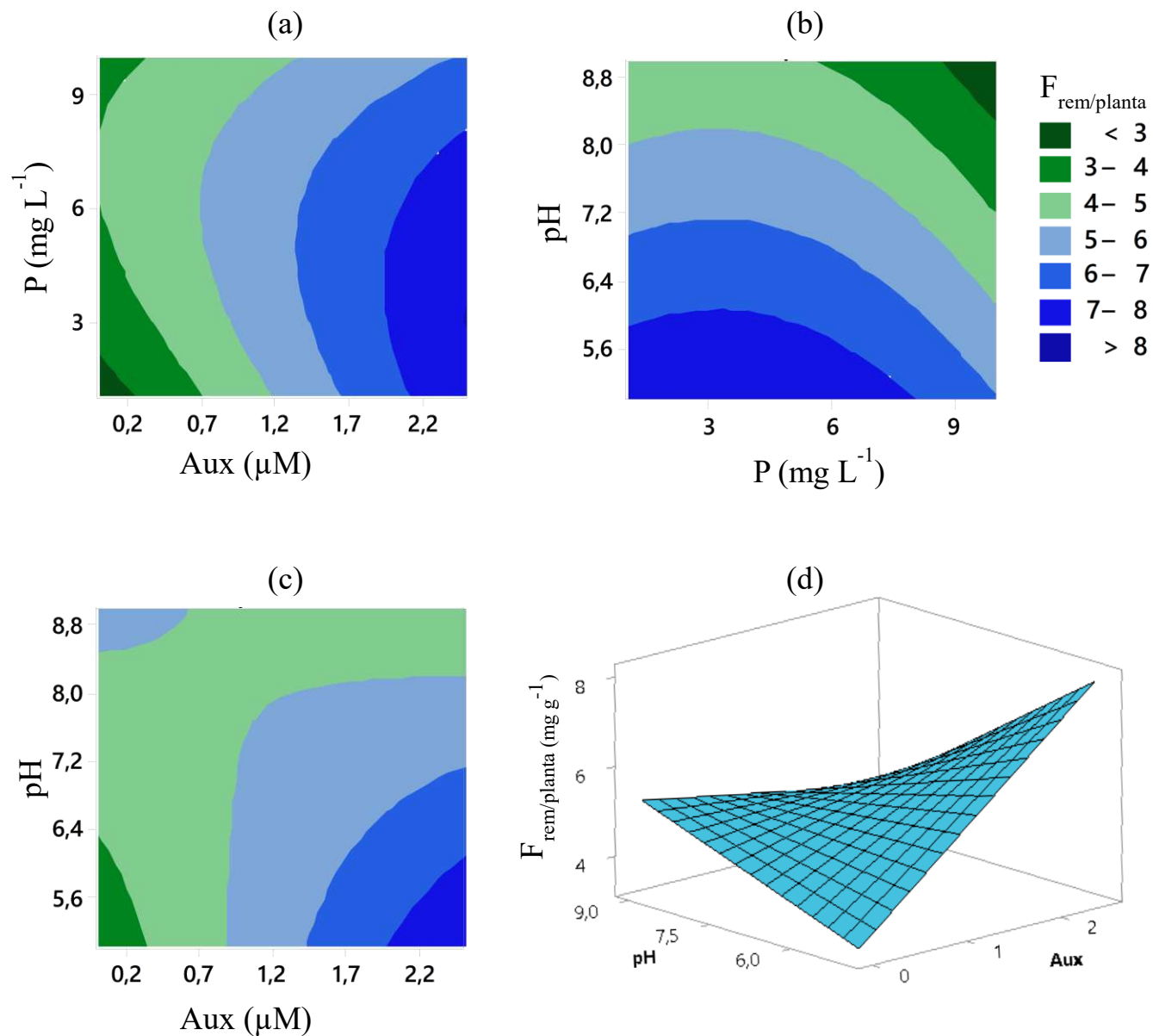


Figura 3.10 – Gráficos de contorno para a variável resposta massa de fluoreto removida por massa seca de planta ( $mg\ g^{-1}$ ) para os pares de variáveis independentes (a) fósforo e auxina; (b) pH e fósforo; (c) pH e auxina; e (d) gráfico de superfície do par pH e auxina. Para cada par de variáveis representadas em um gráfico, a variável remanescente foi mantida no ponto ótimo, isto é, em (a) o pH = 5, em (b) Aux = 2,5  $\mu M$  e em (c) e (d) P = 3,2  $mg\ L^{-1}$ .

Os valores ótimos de auxina, fósforo e pH gerados pelo modelo obtido para remoção de fluoreto por unidade de massa de planta (Equação 2.5) foram de 2,5  $\mu M$ , 3,2  $mg\ L^{-1}$  e 5, respectivamente. Nessas condições a variável resposta  $F_{rem/planta}$  atinge 8  $mg\ g^{-1}$ . Fixando-se os valores ótimos para duas variáveis, a resposta  $F_{rem/planta}$  permanece acima de 6  $mg\ g^{-1}$  para auxina entre 1,4 e 2,5  $\mu M$ , para pH entre 5 e 7,1 e para todo o intervalo adotado para a concentração de fósforo, isto é, 1 a 10  $mg\ L^{-1}$ .

O fitormônio auxina, tanto em seu efeito principal quanto sua interação com o pH foram significativos a 5%. A aplicação externa pode ter aumentado a tolerância aos efeitos fitotóxicos de fluoreto e facilitado a assimilação deste contaminante tal qual ocorreu em outros trabalhos para outros contaminantes, como chumbo (Du et al., 2011; Fässler et al., 2010; López et al., 2005; López et al., 2007), cádmio (Ali et al., 2013; Farooq et al., 2015) e zinco (Fässler et al., 2010). As auxinas são agentes importantes ao crescimento e defesa vegetal e elas têm se mostrado promissoras na fitoextração de metais, embora o mecanismo sob o qual esse processo ocorre não esteja claramente elucidado (Ali et al., 2013; Elobeid e Polle, 2012). Com os resultados do presente trabalho, sugere-se que o efeito de tal hormônio possa se estender a situações de estresse promovidas por contaminantes não metálicos, neste caso, o fluoreto. Sob estresses abióticos, as plantas podem sofrer com a inibição de auxinas, que atuam justamente na coordenação da defesa vegetal. Assim, a aplicação exógena dessas moléculas pode prevenir os danos promovidos por circunstâncias atípicas do meio e fazer com que as plantas prosperem apesar das adversidades (Elobeid e Polle, 2012). Estudos realizados por Ordin et al. (1966), por exemplo, mostraram que a auxina AIA reverteu os efeitos inibitórios de NaF sobre coleótilos de *Avena sativa*.

Como mencionado anteriormente, as maiores remoções de fluoreto por massa de planta se deram em condições ácido-neutras. Isso foi observado também nos trabalhos de Karmakar et al. (2018) para *Pistia stratiotes* e de Ruan et al. (2004) para *Camellia sinensis*. Em pH levemente ácido os ânions fluoreto tendem a formar pares com cátions  $H^+$  livres na solução, formando HF que, segundo Zhang et al. (2013), é facilmente absorvido pelas plantas. Braga et al. (2021) observaram, por meio dos modelos obtidos de fitorremediação de fluoreto por *Landoltia punctata*, remoções ótimas em condições tanto alcalinas quanto ácidas. Em meios alcalinos, predomina-se a forma  $F^-$  e este ânion torna-se mais biodisponível para absorção das raízes. Como a absorção de fluoreto tem correlação positiva com a atividade deste ânion, pelo menos até quantidades não fitotóxicas, a maior biodisponibilidade em meios alcalinos também pode promover remoções consideráveis (Kostyshin et al., 2011; Stevens et al., 1998; Stevens et al., 2000).

O fósforo é um macronutriente comumente limitante no desenvolvimento das plantas, influenciando direta ou indiretamente na desaceleração de processos metabólicos (Buwalda & Warmenhoven, 1999; Ren et al., 2015; Xian-Chen et al., 2013). Como observado no experimento anterior, Filtragem Definitiva (FD), o fósforo promoveu efeito significativo na remoção de fluoreto nos sistemas, contribuindo para maiores eficiências. O efeito quadrático

observado neste segundo ensaio em DCCR, pode se justificar na expansão da região testada para a concentração inicial de fluoreto, em que valores mais elevados agora reduziram a desfluoretação. Além disso, a presença de fósforo também responde em parte pela saída fluoreto da solução via precipitação de fluoroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), um processo que inclusive tem sido explorado como técnica de desfluoretação de águas (Ekamparam e Singh, 2020; Zhu et al., 2021).

O fator de bioacumulação observado foi, em média, de  $0,114 \pm 0,038$ , sendo o mínimo e máximo ocorridos nos tratamentos T2 e T1, respectivamente (Tabela 3.7). Dessa forma, para cada miligrama de fluoreto remanescente na solução ao final de 10 dias havia 0,042 e 0,201 miligramas de fluoreto no corpo da planta destes tratamentos, também respectivamente. Resultados da mesma ordem também foram reportados por Camarena-Rangel et al. (2015) para *Saccharum officinarum* e *Camellia japônica*. Khandare et al. (2017) apresentaram resultados aproximadamente 10 vezes superiores para *N. oleander*, *P. crinitum* e *P. olearacea*, expostas a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto.

Ao considerar-se o conteúdo de fluoreto nos tecidos das plantas ( $\text{mg g}^{-1}$ ), os resultados aqui observados se assemelham também aos reportados por Zouari et al. (2014) para *Olea europaea* e são superiores aos reportados por Karmakar et al. (2016) para *Pistia stratiotes*, *Spirodela polyrhiza* e *Eichhornia crassipes*. Especificamente para *E. crassipes*, mesma planta utilizada no presente trabalho, os autores observaram conteúdo de fluoreto de 0,038; 0,092; 0,172 e 0,214  $\text{mg g}^{-1}$  para as concentrações iniciais de 3, 5, 10 e 20  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, considerando a planta inteira. No presente trabalho, para a concentração inicial de 15  $\text{mg L}^{-1}$  de fluoreto, o conteúdo encontrado no corpo das plantas como um todo variou entre 0,59 a 1,22  $\text{mg g}^{-1}$ . Isso pode ser indício de que o aporte do fitormônio auxina contribuiu para maiores remoções de fluoreto em solução.

O fator de translocação variou de 0,655 a 2,374, mas foi, em média e para a maioria dos tratamentos, maior que 1 (Tabela 3.7). Deste modo, houve maior acumulação de fluoreto na parte aérea das plantas do que na raiz, fenômeno que também foi observado por Camarena-Rangel et al. (2015) para *Camellia japonica* (1,3 a 2,7), Khandare et al. (2017) para *N. oleander*(1,85), *P. crinitum* (1,19) e *P. olearacea* (1,43) e Ruan et al (2003) para *Camellia sinensis*. Entretanto, o fator de translocação, bem como a bioacumulação e a distribuição de fluoreto nos órgãos e tecidos das plantas varia bastante com a espécie e idade dessas plantas (Baunthiyal e Sharma, 2014; Chakrabarti et al., 2013; Ruan et al., 2003; Zouari et al., 2014).

Gadi et al. (2020) alegam, ainda, que esses fatores também são influenciados pela fase no ciclo da planta, na estação do ano e podem diferir mesmo entre variedades da mesma espécie. Dessa forma, outras espécies foram reportadas com maior acumulação de fluoreto nas raízes do que nas folhas, isto é, com fator de translocação menor do que 1. Para Rizzu et al. (2021), essa é a maior tendência. Citam-se, por exemplo, *Saccharum officinarum* (Camarena-Rangel et al., 2015), *Olea europaeae* (Zouari et al., 2014), *Brassica juncea* (Yadav et al., 2018), *Prosopis juliflora* (Saini et al., 2012).

O efeito da acumulação e da translocação de fluoreto nas plantas pôde ser observado em danos causados nas folhas. A sintomatologia visual das folhas de *E. crassipes* expostas a solução contendo  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto consistiu, principalmente, na presença de necroses nas margens e ápice foliar (Fig. 3.11). O surgimento de cloroses e necroses nas folhas é, comumente, o primeiro e mais visível sintoma de exposição ao fluoreto. Outras alterações morfológicas como redução na área foliar com conseqüente prejuízo na produção de biomassa também são frequentemente observadas (Agarwal e Chauhan, 2015; Gadi et al., 2020; Jha et al., 2009).

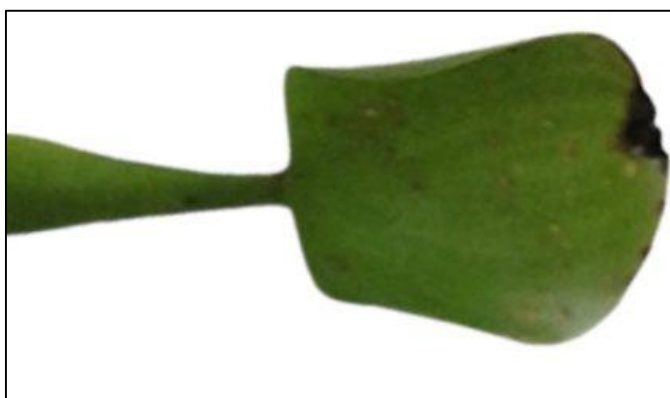


Figura 3.11 Folha de *Eichhornia crassipes* com necroses nas margens e ápice foliar em decorrência da exposição a uma solução contendo  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto por 10 dias.

Tabela 3.7 – Fatores de bioacumulação (FB) (Equação 3.3) e translocação (FT) (Equação 3.4) de fluoreto calculados de acordo com Khandare et al. (2017).

<b>Trat.</b>	<b>Aux</b>	<b>pH</b>	<b>P</b>	<b>FB</b>	<b>FT</b>
<b>1</b>	0,51	5,8	2,82	0,201	1,252
<b>2</b>	1,99	5,8	2,82	0,042	0,655
<b>3</b>	0,51	5,8	8,18	0,109	1,125
<b>4</b>	1,99	5,8	8,18	0,113	1,599
<b>5</b>	0,51	8,2	2,82	0,099	1,411
<b>6</b>	1,99	8,2	2,82	0,187	1,882
<b>7</b>	0,51	8,2	8,18	0,120	1,756
<b>8</b>	1,99	8,2	8,18	0,085	0,946
<b>9</b>	0,00	7,0	5,50	0,119	1,237
<b>10</b>	2,50	7,0	5,50	0,091	1,413
<b>11</b>	1,25	7,0	1,00	0,130	1,080
<b>12</b>	1,25	7,0	10,00	0,074	0,952
<b>13</b>	1,25	5,0	5,50	0,116	2,374
<b>14</b>	1,25	9,0	5,50	0,109	1,473
<b>15</b>	1,25	7,0	5,50	0,138	1,696
<b>16</b>	1,25	7,0	5,50	0,072	0,917
<b>17</b>	1,25	7,0	5,50	0,136	1,911
<b>18</b>	1,25	7,0	5,50	0,118	0,857

#### 4 CONCLUSÃO

Quanto maior a concentração inicial de fluoreto, maior foi a massa de fluoreto removida por *Eichhornia crassipes*, embora em termos relativos as remoções tenham sido próximas e em torno de 60%. Tais remoções ocorreram majoritariamente nos 6 primeiros dias de exposição. Nas circunstâncias testadas, a concentração inicial de fluoreto promoveu o maior efeito nas variáveis resposta e apresentou tendência em alcançar resultados ainda maiores para valores acima do intervalo adotado.

A suplementação de auxina via solução em concentrações entre 1,4 a 3  $\mu\text{M}$  promoveu maiores remoções de fluoreto por massa de planta em faixa ácido-neutra de pH, ao passo que a pulverização de giberelina ( $\text{GA}_3$ ) não mostrou efeito significativo. A presença de fósforo contribuiu para maiores taxas de desfluoretação, sendo este elemento importante tanto para nutrição e bom desenvolvimento das plantas, quanto para a precipitação de íons fluoreto da solução.

A concentração de fluoreto nos tecidos de *E. crassipes* se mostrou superior a outros estudos, podendo ser um indício de que o aporte do fitormônio auxina contribuiu para maiores remoções deste ânion em solução. A maior acumulação de fluoreto foi observada na parte aérea das plantas. Portanto, *E. crassipes* se apresenta como potencial candidata para estratégias de fitorremediação de fluoreto em solução e a auxina pode ser uma aliada para o aumento das eficiências de desfluoretação.

## Referências

- ABHILASH, P. C.; PANDEY, V. M.; SRIVASTAVA, P.; RAKESH, P. S.; CHANDRAN, S.; SINGH, N.; THOMAS, A. P. Phytofiltration of cadmium from water by *Limnocharis flava* (L.) Buchenau grown in free-floating culture system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2, p. 791-797, 2009
- ABHILASH, P. C.; JAMIL, S.; SINGH, N. Transgenic plants for enhanced biodegradation and phytoremediation of organic xenobiotics. **Biotechnology Advances**. v. 27, n. 4, p. 474-488, 2009
- AGARWAL, R.; CHAUHAN, S. S. Bioaccumulation of sodium fluoride toxicity in plant parts at different phases and its impact on crop *Hordeum vulgare* (Barley) Variety RD 2052. **International Journal of Multidisciplinary Research and Development**. v. 2, n. 11, p. 16-21, 2015
- AJITHRAM, A.; WINOWLIN JAPPES, J. T.; BRINTHA, N. C. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) natural composite extraction methods and properties – A review. **Materials Today: Proceedings**. 2020 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.472>
- ALI, T.; MAHMOOD, S.; KHAN, M. Y.; ASLAM, A.; HUSSAIN, M. B.; ASGHAR, H. N.; AKHTAR, M. J. Phytoremediation of Cadmium Contaminated Soil by Auxin Assisted Bacterial Inoculation. **Asian Journal of Agri Biology**, v. 1, n. 2, p. 79–84, 2013.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 23<sup>rd</sup> ed. American Public Health Association: Washington, United States, 2017.
- BANERJEE, A.; ROYCHOUDHURY, A. Fluorine: a biohazardous agent for plants and phytoremediation strategies for its removal from the environment. **Biologia Plantarum**. v. 63, p. 104-112, 2019. DOI 10.32615/bp.2019.013
- BANERJEE, A.; ROYCHOUDHURY, A. Gibberellic Acid-Priming Promotes Fluoride Tolerance in a Susceptible Indica Rice Cultivar by Regulating the Antioxidant and Phytohormone Homeostasis. **Journal of Plant Growth Regulation**. v. 39, p. 1476–1487, 2020
- BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Phytoremediation of fluoride contaminated water and soil: A search for fluoride hyperaccumulators. **Journal of Agricultural Technology**, v. 8, n. 6, p. 1965–1978, 2012.
- BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Response of Three Semi-Arid Plant Species to Fluoride; Consequences for Chlorophyll Florescence. **International Journal of Phytoremediation**. v. 16, n. 4, p. 397-414, 2014.
- BOUKHRIS, A.; LAFFONT-SCHWOB, I.; MEZGHANI, I.; KADRI, L. E.; PRUDENT, P.; PRICOP, A.; TATONI, T.; CHAIEB, M. Screening biological traits and fluoride contents of

native vegetations in arid environments to select efficiently fluoride-tolerant native plant species for in-situ phytoremediation. **Chemosphere**, v. 119, p. 217-223, 2015.

BRAGA, A. F.; BORGES, A. C.; VAZ, L. R. L.; ROSA, A. Phytoremediation of fluoride-contaminated water by *Landoltia punctata*. **Engenharia Agrícola**. v. 41, n. 2, p. 171-180, 2021

BULAK, P.; WALKIEWICZ, A.; BRZEZIŃSKA, M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction. **Biologia Plantarum**, v. 58, n. 1, p. 1–8, 2014.

BUWALDA, F.; WARMENHOVEN, M. Growth-limiting phosphate nutrition suppresses nitrate accumulation in greenhouse lettuce. **Journal of Experimental Botany**. v. 50, n. 335, p. 813–821, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1093/jxb/50.335.813>

CAMARENA-RANGEL, N.; VELÁZQUEZ, A. N. R.; SANTOS-DÍAZ, M. DEL S. Fluoride bioaccumulation by hydroponic cultures of camellia (*Camellia japonica* spp.) and sugar cane (*Saccharum officinarum* spp.). **Chemosphere**, v. 136, p. 56–62, 2015

CAO, F.; LIAN, C.; YU, J.; YANG, H.; LIN, S. Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. **Bioresource Technology**. v. 276, p. 211-218, 2019.

CASAGRANDE JR, J. G.; FACHINELLO, J. C.; FARIA, J. L. C. O pH da calda de aplicação e a absorção de ácido giberélico por frutas de laranja cv. 'Valência'. **Scientia Agricola**. v. 56, n. 4, p. 933-938, 1999

CASSINA, L.; TASSI, E.; PEDRON, F.; PETRUZZELLI, G.; AMBROSINI, P.; BARBAFIERI, M. Using a plant hormone and a thioligand to improve phytoremediation of Hg-contaminated soil from a petrochemical plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 36–42, 2012.

CASTILLO-VALENZUELA, J.; MARTINEZ-GUERRA, E.; GUDE, V. G. Wetlands for Wastewater Treatment. **Water Environment Research**. v. 89, n. 10, p. 1063-1205, 2017

CHAKRABARTI, S.; PATRA, P. K.; MONDAL, B. Uptake of fluoride by two paddy (*Oryza sativa* L.) varieties treated with fluoride-contaminated water. **Paddy and Water Environment**. v. 11, p. 619-623, 2013

CHENG, K. K.; CHALMERS, I.; SHELDON, T. A. Adding fluoride to water supplies. **British Medical Journal**. v. 335 n. 7622, p. 699–702, 2007

CLARK, R. B. Characterization of phosphatase of intact maize roots. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 23, p. 458-460, 1975

COELHO, Y. S.; OLIVEIRA, A. A. R.; CALDAS, R. C. Efeitos do ácido giberélico (GA3) no crescimento de porta-enxertos para citros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 18, n. 11, p. 1229-1232, 1983

DANH, L. T.; TRUONG, P.; MAMMUCARI, R.; TRAN, T.; FOSTER, N. Vetiver Grass, *Vetiveria zizanioides*: A choice plant for phytoremediation of heavy metals and organic wastes. **International Journal of Phytoremediation**, v. 11, n. 8, p. 664-691, 2009

DAVIES, P.J. Plant hormones: biosynthesis, signal transduction, action. 3.ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 750p

DAVIS, N. E.; DEATH, C. E.; COULSON, G.; NEWBY, L.; HUFSCHEMID, J. Interspecific variation in the diets of herbivores in an industrial environment: implications for exposure to fluoride emissions. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 23, p. 10165–10176, 2016

DU, R. J.; HE, E. K.; TANG, Y. T.; HU, P. J.; YING, R. R.; MOREL, J. L.; QIU, R. L. How Phytohormone IAA and Chelator EDTA Affect Lead Uptake by Zn/Cd Hyperaccumulator *Picris Divaricata*. **International Journal of Phytoremediation**. v. 13, n. 10, p. 1024-1036, 2011.

EKAMPARAM, A. S. S.; SINGH, A. Transformation of calcite to fluorapatite at room temperature: Impact of initial phosphate and fluoride levels. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 288, p. 16–35, 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.039>

ELOBEID, M.; POLLE, A. Interference of heavy metal toxicity with auxin physiology. In: GUPTA D., SANDALIO L. (eds) Metal Toxicity in Plants: Perception, Signaling and Remediation. Springer, Berlin, Heidelberg. 2012. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-22081-4\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22081-4_12)

FAROOQ, H.; ASGHAR, H. N.; KHAN, M. Y.; SALEEM, M.; ZAHIR, Z. A.; Auxin-mediated growth of rice in cadmium-contaminated soil. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 39, n. 2, p. 272–276, 2015.

FÄSSLER, E.; EVANGELOU, M. W.; ROBINSON, B. H.; SCHULIN, R. Effects of indole-3-acetic acid (IAA) on sunflower growth and heavy metal uptake in combination with ethylene diamine disuccinic acid (EDDS). **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 901–907, 2010.

FINET, C.; JAILLAIS, Y. AUXOLOGY: When auxin meets plant evo-devo. **Developmental Biology**. v. 369, p. 19–31, 2012

GADI, B. R.; KUMAR, R.; GOSWAMI, B.; RANKAWAR, R.; RAO, S. R. Recent Developments in Understanding Fluoride Accumulation, Toxicity, and Tolerance Mechanisms in Plants : an Overview. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 21, p. 209-228, 2020. DOI <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00354-3>

GHOSH, M.; SINGH, S. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts. **Asian J Energy Environ**, v. 6, n. 4, p. 18, 2005.

HADAD, H. R.; MAINE, M. A.; MUFARREGE, M. M.; DEL SASTRE, M. V.; DI LUCA, G. A. Bioaccumulation kinetics and toxic effects of Cr, Ni and Zn on *Eichhornia crassipes*. **Journal of Hazardous Materials**. v. 190, n. 1–3, p. 1016–22, 2011.

HEDDEN, P.; SPONSEL, V. A Century of Gibberellin Research. **Journal of Plant Growth Regulation**, p. 1–21, 2015.

HEM, J. D. The study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3rd ed. U.S. Geological Survey Water-Supply, Paper 2254, 1985

HONG BD, JOO RN, LEE KS, LEE DS, RHIE JH, MIN SW, SONG SG, CHUNG DY. Fluoride in soil and plant. **Korean Journal of Agricultural Science**. v. 43, p. 522-536, 2016

JAVED, M. T.; STOLTZ, E.; LINDBERG, S.; GREGER, M. Changes in pH and organic acids in mucilage of *Eriophorum angustifolium* roots after exposure to elevated concentrations of toxic elements. **Environmental Science and Pollution Research International**. v. 20 n. 3, p. 1876-80. 2013 DOI: 10.1007/s11356-012-1413-z

JHA, S. K.; NAYAK, A. K.; SHARMA, Y. K. Fluoride toxicity effects in onion (*Allium cepa* L.) grown in contaminated soils. **Chemosphere**. v. 76, p. 353–356, 2009

JHA, S. K.; NAYAK, A. K.; SHARMA, Y. K. Response of spinach (*Spinacea oleracea*) to the added fluoride in an alkaline soil. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 2968–2971, 2008

JUNG, Y. T.; NARAYANAN, N. C.; CHENG, Y. L. Cost comparison of centralized and decentralized wastewater management systems using optimization model. **Journal of Environmental Management**. v. 213, p. 90-97, 2018.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. Treatment wetlands. 2a ed. Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton, FL. 366 p. 2009

KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. Biosorption of fluoride by water lettuce (*Pistia stratiotes*) from contaminated water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 4, p. 801–810, 2018.

KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. Removal of fluoride contamination in water by three aquatic plants. **International Journal of Phytoremediation**. v. 18, n. 3, p. 222-227, 2016

KAUR, R.; YADAV, P.; KOHLI, S. K.; KUMAR, V.; BAKSHI, P.; MIR, B. A.; THUKRAL, A. K.; BHARDWAJ, R. Emerging trends and tools in transgenic plant technology for phytoremediation of toxic metals and metalloids. *In*: PRASSAD, M. N. V. Transgenic Plant Technology for Remediation of Toxic Metals and Metalloids. Elsevier, 2019, p. 63-88, ISBN 978-0-12-814389-6.

KHAN, A. L.; WAQAS, M.; HUSSAIN, J.; AL-HARRASI, A.; HAMAYUN, M.; LEE, I. J. Phytohormones enabled endophytic fungal symbiosis improve aluminum phytoextraction in

tolerant *Solanum lycopersicum*: An example of *Penicillium janthinellum* LK5 and comparison with exogenous GA3. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 70–78, 2015.

KHANDARE, R. V.; DESAI, S. B.; BHUJBAL, S. S.; WATHARKAR, A. D.; BIRADAR, S. P.; PAWAR, P.; GOVINDWAR, A. P. Phytoremediation of fluoride with garden ornamentals *Nerium oleander*, *Portulaca oleracea*, and *Pogonatherum crinitum*. **Environmental Science and Pollution Research**, 2017. DOI 10.1007/s11356-017-8424-8

KOSTYSHIN, S. S.; PEREPELITSA, O. O.; SMETANYUK, O. I. Peculiarities of Fluoride Accumulation in the Plants of Meadow Biotopes of Northern Bukovyna. **Contemporary Problems of Ecology**. v. 4, n. 6, p. 621–625, 2011.

KURZBAUM, E., KIRZHNER, F.; ARMON, R. Improvement of water quality using constructed wetland systems. **Reviews on Environmental Health**. v. 27, n. 1, p. 59-64, 2012

LIN, S.; HUANG, W.; YANG, H.; SUN, S.; YU, J. Recycling application of waste long-root *Eichhornia crassipes* in the heavy metal removal using oxidized biochar derived as adsorbents. **Bioresource Technology**. v. 314, 123749, 2020.

LIN, Y. L.; LI, B. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products by *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*. **J Taiwan Inst Chem Eng**. v. 58, p. 318–323, 2016.

LÓPEZ, M. L.; PERALTA-VIDEA, J. R.; BENITEZ, T.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Enhancement of lead uptake by alfalfa (*Medicago sativa*) using EDTA and a plant growth promoter. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 595–598, 2005.

LÓPEZ, M. L.; PERALTA-VIDEA, J. R.; PARSONS, J. G.; BENITEZ, T.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Gibberellic acid, kinetin, and the mixture indole-3-acetic acid-kinetin assisted with EDTA-induced lead hyperaccumulation in alfalfa plants. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 23, p. 8165–8170, 2007

MENDEZ, M. O.; GLENN, E. P.; MAIER, R. M. Phytostabilization potential of quailbush for mine tailings. **Journal of Environmental Quality**, v. 36, n. 1, p. 245-253, 2007.

OH, T. K.; CHOI, B.; SHINOI, Y.; CHIKUSHI, J. Effect of pH Conditions on Actual and Apparent Fluoride Adsorption by Biochar in Aqueous Phase. **Water Air and Soil Pollution**. v. 223, p. 3729–3738, 2012.

OLIVEIRA JÚNIOR, J. L. Tratamento descentralizado de águas residuárias domésticas: uma estratégia de inclusão social. In: LIRA, W.S., and CÂNDIDO, G.A., orgs. Gestão sustentável dos recursos naturais: uma abordagem participativa [online]. Campina Grande: EDUEPB, 2013, pp. 213-232. ISBN 9788578792824

ORDIN, L.; GARBER, M. J.; SKOE, B. P.; ROLLÉ, G. Role of auxin in growth of inhibitor-treated oat coleoptile tissue. **Physiologia Plantarum**, v. 19, p. 937-945, 1966.

PATIL, S. R.; SUTAR, S. S.; JADHAV, J. P. Sorption of crystal violet from aqueous solution using live roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic, isotherm, phyto and cyto-genotoxicity studies. **Environmental Technology & Innovation**. v. 18, 100648, 2020.

PIETERSE, A. H.; ROORDA, F. A.; VERHAGEN, L. Ten-fold enhancement of 2,4-D effect on water hyacinth by addition of gibberellic acid. **Experientia**. v. 36, p. 650-651, 1979

QIN, H.; ZHANG, Z.; LIU, M.; LIU, H.; WANG, Y.; WEN, X.; ZHANG, Y.; YAN, S. Site test of phytoremediation of an open pond contaminated with domestic sewage using water hyacinth and water lettuce. **Ecological Engineering**. v. 95, p. 753–762, 2016.

RABB-WAYTOWICH, D. Water Fluoridation in Canada: Past and Present. **Professional Issues. Journal of the Canadian Dental Association**. July/August, v. 75, n. 6, 2009

REN, B.; WANG, M.; CHEN, Y.; SUN, G.; LI, Y.; SHEN, Q.; GUO, S. Water absorption is affected by the nitrogen supply to rice plants. **Plant and Soil**. v. 396, n. 1-2, p. 397-410, 2015  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2603-5>

RIBEIRO, V. H. V.; ALENCAR, B. T. B.; SANTOS, N. M. C.; COSTA, V. A. M.; SANTOS, J. B.; FRANCINO, D. M. T.; SOUZA, M. F.; SILVA, D. V. Sensitivity of the macrophytes *Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes* to hexazinone and dissipation of this pesticide in aquatic ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 168, p. 177-183, 2019.

RIGUETO, C. V. T.; PICCIN, J. S.; DETTMER, A.; ROSSETO, M.; DOTTO, G. L.; SCHMITZ, A. P. O.; PERONDI, D.; FREITAS, T. S. M.; LOSS, R. A.; GERALDI, C. A. Q. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) roots, an amazon natural waste, as an alternative biosorbent to uptake a reactive textile dye from aqueous solutions. **Ecological Engineering**. v. 150, 105817, 2020.

RIZZU, M.; TANDA, A.; CAPPAL, C.; ROGGERO, P. P.; SEDDAIU. Impacts of soil and water fluoride contamination on the safety and productivity of food and feed crops: A systematic review. **Science of the Total Environment**. v. 787, 147650, 2021.

RODRIGUES, C.; VANDENBERGHE, L. P.; OLIVEIRA, J.; SOCCOL, C. R. New perspectives of gibberellic acid production: a review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 32, n. 3, p. 263–273, 2012.

RUAN, J.; MA, L.; SHI, Y.; HAN, W. The Impact of pH and Calcium on the Uptake of Fluoride by Tea Plants (*Camellia sinensis* L.). **Annals of Botany**, v. 93, p. 97–105, 2004

RUAN, J.; MA, L.; SHI, Y.; HAN, W. Uptake of fluoride by tea plant (*Camellia sinensis* L) and the impact of aluminium. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 83, p. 1342–1348, 2003. DOI: 10.1002/jsfa.1546

SAINI, P.; KHAN, S.; BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Organ-wise accumulation of fluoride in *Prosopis juliflora* and its potential for phytoremediation of fluoride contaminated soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 5, p. 633–635, 2012

SALEH, H. M. Water hyacinth for phytoremediation of radioactive waste simulate contaminated with cesium and cobalt radionuclides. **Nuclear Engineering and Design**. v. 242, p. 425–432, 2012.

SALISBURY, F. B.; ROSS, CLEON, W. Fisiologia de plantas. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012. 776 p

SANT'ANNA-SANTOS, B. F.; AZEVEDO, A. A.; ALVES, T. G.; CAMPOS, N. V.; OLIVA, M. A.; VALENTE, V. M. M. Effects of Emissions from an Aluminium Smelter in a Tree Tropical Species Sensitive to Fluoride. **Water Air and Soil Pollution**. v. 225:1817, 2014

SANTOS, H. J. M.; SOUZA, P. R.; SILVA, P. F. N.; BRAGA, R. O.; GUEDES, E. M. S.; LOBATO, A. K. S. Flúor: elemento potencialmente tóxico para plantas, animais e seres humanos. **Revista EDUCAmazônia - Educação Sociedade e Meio Ambiente**. v. 10, n. 1, p. 78-92, Jan-Jun 2013

SANTOS-DÍAZ, M. S.; ZAMORA-PEDRAZA, C.; Fluoride removal from water by plant species that are tolerant and highly tolerant to hydrogen fluoride. **Fluoride** 43(2)150–156 April-June 2010

SAUFI, H.; ALOUANI, M. E.; ARIDE, J.; TAIBI, M. Rhodamine B biosorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* powders: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Data Collections**. v. 25, 100330, 2020.

SHAO, J.; JIA, W.; ZHANG, X.; RAO, S.; LIU, Y.; TANG, X.; XIONG, G.; ZHANG, Y.; SHAN, Q. Study of hexavalent chromium induced physiological alterations in *Eichhornia crassipes* by LP-TXRF. **Microchemical Journal**. v. 147, p. 564-570, 2019.

SINGH, V.; GUPTA, M. K.; RAJWANSHI, P.; MISHRA, S.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, R.; SRIVASTAVA, M. M.; PRAKASH, S.; DASS, S. Plant Uptake of Fluoride in Irrigation Water by Ladyfinger (*Abelmoschus esculentus*). **Food and Chemical technology**, v. 33, n. 5, p. 339–402, 1995.

SINHA, S.; PANDEY, K.; MOHAN, D.; SINGH, K. P. Removal of Fluoride from Aqueous Solutions by *Eichhornia crassipes* Biomass and Its Carbonized Form. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 2003, 42, 6911-6918

SINHA, S.; SAXENA, R.; SINGH, S. Fluoride Removal from Water by *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle and Its Toxic Effects. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, v. 65, n. 5, p. 683–690, 2000.

SOLOMON, C. B.; BRADLEY, K. W. Influence of application timings and sublethal rates of synthetic auxin herbicides on soybean. **Weed Technology**. v. 28, p. 454-464, 2014 DOI: 10.1614/WT-D-13-00145.1

SOUZA, T. D.; BORGES, A. C.; MATOS, A. T.; VELOSO, R. W.; BRAGA, A. F. (2018) Optimization of arsenic phytoremediation using *Eichhornia crassipes*. **International Journal of Phytoremediation**. v. 20, n. 11, p. 1129-1135, DOI: 10.1080/15226514.2018.1460308

STEVENS, D. P.; MCLAUGHLIN, M. J.; ALSTON, A. M. Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*. **Plant and Soil**. v. 200, p. 119-129, 1998

STEVENS, D.P.; MCLAUGHLIN, M. J.; RANDALL, P. J.; KEERTHISINGHE, G. Effect of fluoride supply on fluoride concentrations in five pasture species: Levels required to reach phytotoxic or potentially zootoxic concentrations in plant tissue. **Plant and Soil**, v. 227, n. 1–2, p. 223-233, 2000.

SUNDARAVADIVEL, M.; VIGNESWARAN, S. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**; v. 31, n. 4, 2010

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Plant Physiology. 5th edition. Sinauer Associates, Sunderland, MA. 782 p. il.: 2010

TANGAHU, Bieby Voijant et al. A Review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2011, 2011.

TANNER, C. C. Plants for constructed wetland treatment systems – A comparison of the growth and nutrient uptake of eight emergent species. **Ecological Engineering**. v.7, p.59- 83, 1996.

TEALE, W. D.; PAPONOV, I. A.; PALME, K. Auxin in action: signalling, transport and the control of plant growth and development. **Nature Reviews**, v. 7, n. November, p. 847–859, 2006

TRINDADE, C. R. T.; PEREIRA, S. A.; ALBERTONI, E. F.; PALMA-SILVA, C. Caracterização e importância das macrófitas aquáticas com ênfase nos ambientes límnicos do *Campus Carreiros* - FURG, Rio Grande, RS. **Cadernos de Ecologia Aquática**. v. 5, n. 2, p. 1-22, 2010.

VIEIRA, E. L.; SOUZA, G. S.; SANTOS, A. R.; SILVA, J.S. Manual de fisiologia vegetal. São Luis: Edufma, 2010. 230 p

WEIJERS, D.; NEMHAUSER, J.; YANG, Z. Auxin: small molecule, big impact. **Journal of Experimental Botany**, p. 133–136, 2018.

XIAN-CHEN, Z.; HONG-JIAN, G.; ZHENG-ZHU, Z.; XIAO-CHUN, W. Influences of different ion channel inhibitors on the absorption of fluoride in tea plants (*Camellia sinensis* L.). **Plant Growth Regulation**. v. 69, n. 1, p. 99-106, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10725-012-9751-x>

YADAV, M.; KUMARI, N.; SHARMA, V. Phytoremediation efficiency of *Brassica juncea* cultivars at vegetative and reproductive growth stages under individual and combined treatment of fluoride and aluminium. **International Journal of Phytoremediation**. v. 20, n. 9, p. 922-929, 2018. DOI 10.1080/15226514.2018.1448361

ZAVODA, J.; CUTRIGHT, T.; SZPAK, J.; FALLON, E. Uptake, selectivity, and inhibition of hydroponic treatment of contaminants. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 6, p. 502-508, 2001.

ZHANG, L.; LI, Q.; MA, L.; RUAN, J. Characterization of fluoride uptake by roots of tea plants (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze). **Plant Soil**. v. 366, p. 659–669, 2013.

ZHAO, J.; GUO, H.; MA, J.; SHEN, Z. Effect of Fluoride on Arsenic Uptake from Arsenic-Contaminated Groundwater using *Pteris vittata* L. **International Journal of Phytoremediation**. v. 17, n. 4, p. 355–362, 2015.

ZHU, J.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; HUANG, K. Defluoridation efficiency assessment of spiny hierarchical-structured calcium hydroxyphosphate particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 627, 127219, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127219>

ZOUARI, M.; AHMED, C. B.; FOURATI, R.; DELMAIL, D.; ROUINA, B. B.; LABROUSSE, P.; ABDALLAH, F. B. Soil fluoride spiking effects on olive trees (*Olea europaea* L. cv. Chemlali). **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 108, Oct, p. 78-83, 2014. DOI 10.1016/j.ecoenv.2014.06.022

## CAPÍTULO IV

### WETLANDS CONSTRUÍDAS PARA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUA

#### Resumo

A presença de fluoreto em altas concentrações nos corpos hídricos representa riscos à saúde humana. A utilização de wetlands construídas tem ocupado bastante espaço entre as pesquisas de técnicas alternativas para o tratamento de diversos contaminantes. Entretanto, para o fluoreto, esta estratégia ainda é pouco explorada. Dessa forma, objetivou-se avaliar o desempenho de wetlands construídas na remoção de fluoreto em água, além de o efeito da adição do fitormônio auxina sobre a espécie *Eichhornia crassipes* no processo de fitorremediação deste contaminante. Acompanhou-se, durante 70 dias, a operação de 9 wetlands construídas que se diferenciavam no tempo de retenção hidráulica (2, 5 e 10 d), presença ou ausência de *E. crassipes* com ou sem suplementação de auxina para a remoção de fluoreto em água sob concentração de 15 mg L<sup>-1</sup>. Análises de fluoreto em água e nos tecidos vegetais foram realizadas via potenciométrica, além de análises de morfoanatomia nas folhas e raízes de *E. crassipes*. Os tratamentos com a presença de plantas foram mais eficientes na remoção das cargas de fluoreto em comparação aos sistemas não plantados. Em termos percentuais, os tratamentos vegetados e com TRH de 5 e 10 dias apresentaram melhor desempenho (>69%). Entretanto, em termos absolutos, considerando-se as altas cargas de fluoreto aportadas nos sistemas com TRH de 2 d, pode-se considerar que estes tratamentos foram bem sucedidos, uma vez que as porcentagens apresentadas representam massas de fluoreto até superiores às outras wetlands com TRH de 5 e 10 dias. Em relação à auxina, observou-se melhor desempenho no tratamento com suplementação do fitormônio para TRH igual a 2 d, mas apenas marginalmente superior comparado ao TRH de 5 e 10 d. Nos tecidos das plantas, foram observados teores de até 0,82 mg g<sup>-1</sup>, em que o fluoreto se acumulou sobretudo na parte aérea, logo, incorrendo em fatores de translocação maiores que 1. Houve presença de necroses nas margens e ápices foliares e alteração das células epidérmicas da folha, ao passo que nas raízes, houve perda de células da exoderme e parênquima de preenchimento, deixando o aerênquima exposto. As wetlands construídas se mostraram eficientes na desfluoretação da água, bem como *E. crassipes* se mostrou tolerante a este contaminante mesmo com alguns efeitos adversos, sendo assim, provável acumuladora. A adição de auxina contribuiu para melhores resultados tal qual observado em outros estudos.

**Palavras-chave:** fitorremediação, fluoreto, auxina, translocação, *Eichhornia crassipes*.

## CONSTRUCTED WETLANDS FOR WATER DEFLUORIDATION

### Abstract

High concentrations of fluoride in water bodies have endangered public health worldwide. Constructed wetlands (CW) have been explored as an alternative method for a variety of contaminants, but when it comes to fluoride not much was reported. Hence, the goal of this research was to evaluate the performance of constructed wetlands on the removal of fluoride from water, as well as the effect of the addition of exogenous auxin on *Eichhornia crassipes* plants. A set up of 9 CW separated by hydraulic retention time (2, 5 and 10 d), planted and non-planted, with and without exogenous auxin were monitored throughout 70 days. The initial concentration of fluoride was  $15 \text{ mg L}^{-1}$  and final concentrations, as well as the concentration in plant tissues were determined via ion selective electrode. Morphological and anatomical analyses were also performed. Planted CW showed high removals of fluoride in comparison to non-planted ones. Among planted CW, those with HRT of 5 and 10 d showed higher fluoride removals (>69%), although taking into consideration that 2 d CW were exposed to greater loads, it is safe to point that they also performed reasonably. In fact, removal percentages of 2 d planted CW represented sometimes larger amounts of fluoride in terms of mass. It seems that the addition of exogenous auxin contributed to better performances of planted CW, especially for HRT of 2 d. Fluoride contents in plant tissues went up to  $0,82 \text{ mg g}^{-1}$  and were mostly observed in aerial parts of the plants, so translocation factors were greater than 1. Some marginal leaf necrosis were noticed as well as the alteration of epidermal cells. Loss of cells at the exodermis and parenchyma at the roots were also detected and consequently aerenchyma was exposed. Constructed wetlands demonstrated to be efficient for water defluoridation and *E. crassipes* seemed tolerant to fluoride even though some adverse effects could be seen. The species may act as an accumulator. The addition of auxin enhanced the performances of planted CW as they showed higher fluoride removal rates.

**Keywords:** phytoremediation, fluoride, auxin, translocation, *Eichhornia crassipes*.

## 1 INTRODUÇÃO

As técnicas convencionais de tratamento de água e efluentes são, de uma forma geral, processos onerosos e complexos que geram resíduos difíceis de se gerenciar (lodos). Sistemas centralizados possuem ainda o desafio de alcançar plena ou ampla cobertura da população. Com isso, há uma demanda crescente por métodos alternativos descentralizados que sejam mais econômicos, menos complexos, com boa eficiência e, não menos importante, de fácil acesso. O cenário não é diferente quando há presença demasiada de fluoreto ( $F^-$ ) nas águas de consumo, sendo necessário adequar suas concentrações e reduzir riscos à saúde da população. Assim, surgiu nas últimas décadas, uma técnica que associa plantas e microrganismos para tratar poluentes *in situ*: a fitorremediação. Emergente, esta técnica envolve processos de remoção, degradação e contenção que reduzem o risco de contaminação em solos e águas superficiais e subterrâneas, sendo um método efetivo de tratamento de uma variedade de contaminantes, inclusive os tóxicos e persistentes (Boukhris et al., 2015; Zavoda, 2001).

As estratégias de fitorremediação despontam como alternativas aos tratamentos convencionais com vantagens de serem esteticamente mais agradáveis, além de serem consideradas uma tecnologia mais limpa e mais barata (Tangahu, 2011). Dentre outras vantagens citam-se a preservação da estrutura e textura natural do solo, quando este meio está envolvido, além de favorecer o desenvolvimento da sua biomassa microbiana (Huang, 2004). A luz solar atua como principal fonte de energia utilizada pelo sistema, sendo uma estratégia rápida e passível de ser aplicada em locais onde as técnicas tradicionais têm difícil alcance, devido ao dispendioso custo e entraves físicos da área (Kadlec e Wallace, 2009). As tecnologias que envolvem processos naturais, empregando organismos vivos e energia solar, disseminam-se cada vez mais, se sobrepondo às tecnologias altamente mecanizadas, especialmente se passíveis de serem utilizadas de forma descentralizada (Sundaravadivel e Vigneswaran, 2010).

Um sistema que se utiliza da capacidade de remediação de plantas são as Wetlands Construídas (WC). De enorme aplicabilidade tanto em relação aos diversos climas em que pode ser adotado quanto em relação aos tipos de contaminantes que se deseja tratar, as WC somam meio filtrante, plantas e microrganismos na depuração de líquidos por processos físicos, químicos e biológicos. Por serem menos onerosas, são bastante apropriadas para países e regiões em desenvolvimento e, ainda, mais interessantes e atraentes em regiões tropicais onde radiação solar incidente é elevada (Matos et al., 2010; Scholz e Lee, 2005; Zavoda, 2001). As WC não estão restritas ao tratamento de águas residuárias, embora essa seja sua maior

aplicação, mas também são oportunas no pré-tratamento de águas para abastecimento que não apresentem as características ideais de consumo. Ademais, também são empregadas para o amortecimento de vazões de cheia e da carga de sedimentos associadas (Castillo-Valenzuela et al., 2017; Kurzbaum et al., 2012).

O meio filtrante, ou meio suporte, em WC pode ser constituído de materiais como solo, brita, areia, cascalho ou materiais alternativos como resíduos de concreto e cerâmica. Este material compõe um leito poroso através do qual o líquido percorre o sistema. Os processos físicos exercidos pelo meio filtrante envolvem a sedimentação e filtração de partículas em suspensão, enquanto os químicos envolvem a adsorção e precipitação de espécies químicas (e.g. fósforo, metais pesados). Já sua contribuição biológica se dá na facilitação da formação de biofilme e sustentação das plantas do sistema (Kadlec e Wallace, 2009; Scholz e Lee, 2005).

Os microrganismos presentes no leito das WC degradam o material orgânico e assimilam espécies químicas úteis para ganhos energéticos. Moléculas complexas, persistentes ou tóxicas podem se tornar mais facilmente degradáveis e menos perigosas pela ação destes organismos. As raízes das plantas presentes nas WC bem como a superfície do material que compõe o meio filtrante são locais que permitem a formação de biofilme e adsorção de compostos que eventualmente serão alvos das comunidades microbiológicas (Kadlec e Wallace, 2009; Lazareva e Pichler, 2010; Papaevangelou et al., 2017; Zurita et al., 2012).

Além dos processos supracitados nos quais as plantas atuam, elas contribuem, também, para a aeração do sistema, incrementam processos de filtração, facilitam a formação de biofilme e promovem sombreamento que impede proliferação demasiada de algas. Ademais, a vegetação dificulta a ressuspensão de sedimentos por reduzir a turbulência no sistema causada pela ação de ventos ou cargas externas de água (e.g. chuva, escoamento superficial). Embora participe em todas essas situações, a grandeza do papel das plantas em WC é ainda questionada (Saeed e Sun, 2017; Sundaravadivel e Vigneswaran, 2010; Vymazal, 2010).

Embora seja vantajoso em pequenas concentrações, a presença de flúor, sob a forma de fluoreto ( $F^-$ ), em excesso nas águas para abastecimento promove, entre outros problemas de saúde, a fluorose (Ghaderpoori et al., 2019). Este distúrbio se resume na calcificação nos ossos e esmalte dental, como consequência da ingestão excessiva ou continuada de pequenas doses diárias de fluoreto, promovendo matrizes ósseas porosas e, portanto, mais fracas (Sari et al., 2004). A incidência de fluorose no mundo é amplamente relatada (Sinha et al. 2003). De acordo com a OMS (2001) há cinturões de águas ricas em fluoreto com origens geológicas no oriente

médio e norte da África e algumas regiões do Japão e da América, em que altos índices de fluorose foram relatados. No Brasil, Sari et al. (2004) apontaram casos graves de acometimento de mais de 80% de comunidades onde captava-se água subterrânea com concentrações de fluoreto de até 21 mg L<sup>-1</sup>. Um Boletim Epidemiológico do Ministério da Saúde (2015) reportou que nas capitais brasileiras entre 2010 e 2013 que 1,6% das amostras (de 305.448) da saída do tratamento de água e 10,5% das amostras (de 62.648) da rede de distribuição estavam fora do padrão estabelecido (1,5 mg L<sup>-1</sup> F). Macapá, Fortaleza, Aracaju e Florianópolis se destacaram no número de amostras de água com teor de fluoreto acima do recomendado.

No que se refere à fitorremediação de meios ricos em fluoreto, observam-se estudos que buscam espécies acumuladoras e tolerantes. Embora não seja essencial para as plantas, elas assimilam fluoreto presente no solo, água ou de emissões gasosas oriundas de atividades industriais (Jha et al., 2008; Jha et al., 2009; Sant'Anna et al., 2012). A maioria das plantas apresenta sinais de fitotoxicidade quando expostas ao fluoreto, sendo algumas espécies extremamente sensíveis à sua presença no meio (Jha et al., 2009). O ânion pode prejudicar a absorção de água e nutrientes e, dessa forma, desacelerar o ganho de biomassa de plantas, além de perturbar a atividade de suas enzimas (Gadi et al., 2020). Em contrapartida, algumas espécies são tolerantes a meios ricos neste elemento devido a seus mecanismos homeostáticos (e.g. quelação, compartimentalização) e sistemas antioxidantes, sendo acumuladoras (Baunthiyal e Sharma, 2012; Gadi et al., 2020; Kostyshin et al., 2011; Stevens et al., 1998).

A absorção do íon fluoreto presente no meio ocorre passivamente através das raízes por processos de difusão onde é distribuído tanto via simplástica quanto apoplástica para outras partes da planta ou via xilema até as folhas (Singh et al., 1995; Hong et al., 2016). Dessa forma, infere-se que um mecanismo importante na remoção de fluoreto do meio é a fitoextração. Stevens et al. (1998) apontaram que a absorção de flúor pelas plantas está diretamente relacionada à sua especiação, que por sua vez é dependente do pH, e à atividade do íon fluoreto. A presença de outros íons, como cálcio, magnésio, alumínio, manganês, ferro, silício, boro e fosfatos na solução também podem interferir nesse processo, tanto de maneira a tornar o fluoreto menos disponível devido à formação de compostos insolúveis que se precipitam quanto pela sua influência na atividade do íon fluoreto (Ekamparam & Singh, 2020; Gao et al., 2012; Ruan et al., 2004; Singh et al., 2018; Tylanda et al., 2003; Zhou et al., 2016; Zhu et al., 2021).

Já para os microrganismos presentes nas WC, o fluoreto é um agente tóxico para muitas comunidades microbiológicas, mesmo em pequenas concentrações (Ochoa-Herrera et al.,

2009), tanto que compõe produtos de higiene ou desinfecção, embora não mais que outros halogênios considerando sua complicada manipulação (Zhang et al., 2013). Rao e Pal (1978) apontaram que os elevados teores de fluoreto na camada superficial de solos próximos a indústrias de alumínio estão associados a menores taxas de decomposição de material orgânico nestes sistemas. O fluoreto foi, então, rotulado como inibidor da atividade microbológica dos microrganismos presentes no solo, o que refletiu no acúmulo de matéria orgânica. Portanto, é suposta que a contribuição dos microrganismos na remoção de fluoreto em WC seja discreta.

Os estudos de desfluoretação por meio de WC são, em contrapartida, ainda restritos. Ademais, estas pesquisas no geral não têm como objetivo principal a observação das remoções de fluoreto, mas sim de compostos que contém flúor em sua estrutura molecular ou o seu monitoramento como contaminante secundário ou interferente na remoção de outras espécies químicas de interesse (Athapattu et al., 2017; Gessner et al., 2005; Kröger et al., 2009; Li et al., 2014; Zurita et al., 2012). Em água subterrânea rica em arsênio, por exemplo, Zurita et al. (2012) observaram, para WC de escoamento subsuperficial em escala laboratorial, concentrações finais de fluoreto de  $0,27 \pm 0,23 \text{ mg L}^{-1}$  para *A. californica*,  $0,98 \pm 0,21 \text{ mg L}^{-1}$  para *Z. aethiopica* e  $0,82 \pm 0,22 \text{ mg L}^{-1}$  para célula não vegetada quando o aporte inicial foi de  $1,37 \pm 0,74 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto. *A. californica* foi apontada como possível espécie acumuladora.

Em WC de escoamento vertical preenchidos com solo e cinzas de carvão, Li et al. (2014) observaram remoções de 51 e 60% para *Canna sp.* e *Acorus calamus*, respectivamente, da quantidade inicial de  $\text{F}^-$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). O meio filtrante sorveu até  $65 \text{ mg kg}^{-1}$  (massa de fluoreto por massa do meio filtrante), sendo que nos leitos vegetados a adsorção foi maior. Apontou-se, assim, a importância das plantas na contribuição do potencial sortivo do meio filtrante em WC.

Athapattu et al. (2017), tratando água residual de osmose reversa, observaram remoções de  $\text{F}^-$  de até 84% em WC vegetadas (aguapé, alface d'água, capim vetiver e *Scirpus grossus*) e não vegetadas, com escoamentos superficial e subsuperficial, preenchidas com solo e biocarvão. Capim vetiver e *Scirpus grossus* apresentaram as maiores remoções em escoamento subsuperficial. Foi ressaltada a contribuição do biocarvão no aumento da capacidade sortiva do meio suporte pela presença na sua matriz de cátions como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Infere-se que as plantas têm papel fundamental na remoção de fluoreto e outros contaminantes da água, seja os acumulando em seus órgãos ou no incremento do potencial sortivo do meio filtrante. Tem-se observado na literatura que estudos com aplicação de fitormônios vem sendo reportados (Bulak et al. 2014; Kaur et al., 2019; Kim e Owens, 2010;

Li et al., 2014; Sarwar et al., 2017; Sinha et al., 2003). Tais estudos têm o objetivo de magnificar o desempenho de plantas na remoção de contaminantes e de atenuar os efeitos tóxicos dos mesmos, possibilitando que tais plantas sejam acumuladoras. Segundo Gadi et al. (2020), substâncias como o ácido salicílico, poliaminas, melatonina, cálcio e nanopartículas podem ser utilizadas em aplicações exógenas para abrandar efeitos fitotóxicos de fluoreto sobre plantas.

As auxinas, primeiro grupo de fitormônios identificados, estão relacionadas, entre outros, ao alongamento do caule, regulação da dominância apical, diferenciação de xilema e floema, retardamento de abscisão foliar e desenvolvimento de raízes e frutos. O principal representante das auxinas é o ácido indol-3-acético (AIA), produzido em meristemas apicais e folhas jovens com distribuição unidirecional do ápice para a base (polar basípeto) (Davies, 2004; Finet e Jaillais, 2012; Teale et al., 2006; Taiz e Zeiger, 2010; Weijers et al., 2018).

A utilização de auxinas aumentou a absorção de chumbo (Du et al., 2011; Fässler et al., 2010; López et al., 2005), cádmio (Ali et al., 2013; Farooq et al., 2015) e zinco (Fässler et al., 2010) e aliviou os efeitos tóxicos de tais metais promovendo, de uma forma geral, melhor desenvolvimento das plantas avaliadas. O uso combinado de auxina e citocinina aumentou drasticamente a absorção de chumbo pela espécie *Medicago sativa* (alfafa) nos estudos realizados por López et al. (2007).

Os aguapés (*Eichhornia crassipes*) são macrófitas aquáticas flutuantes e livres, com as raízes abaixo da superfície, largamente encontradas em ambientes lênticos tropicais e subtropicais, incluindo o Brasil. De rápida propagação, por vezes se tornam-se um problema a atividades como navegação, pesca, irrigação e captação de água (Pieterse et al., 1979; Trindade et al., 2010). Devido à sua elevada adaptabilidade e tolerância a perturbações decorrentes da presença de contaminantes, há diversos estudos empregando esta espécie em processos de fitorremediação, embora no tocante ao fluoreto ainda haja relativa escassez, sobretudo na suplementação do processo com fitormônios (Cao et al., 2019; Hadad et al., 2011; Lin et al., 2020; Lin; Li, 2016; Patil et al., 2020; Qin et al., 2016; Ribeiro et al., 2019; Saleh, 2012; Shao et al., 2019; Sinha et al., 2003; Souza et al., 2018). Além disso, embora seja uma planta flutuante, o aguapé pode ser encontrado enraizado ao solo ou fundo do leito em pontos de um corpo hídrico onde a água é rasa. Assim, pesquisas com WC empregando esta espécie de forma afixada no meio suporte têm sido reportadas e demonstraram boa adaptação e desempenho da mesma (Burgos et al., 2017; Lee et al., 2004; Lima et al., 2018; Mello et al., 2017).

Enfim, é necessário adequar as concentrações de fluoreto na água quando este se torna um problema, mas de forma acessível. A fitorremediação em wetlands construídas vem sendo amplamente adotada para diversos poluentes, embora em menor escala para este contaminante. Há, ainda, muito espaço para estratégias de otimização desse processo de tratamento, como a utilização de fitormônios. Portanto, com este estudo, objetivou-se observar o desempenho de wetlands construídas na remoção de fluoreto em água e avaliar o efeito da utilização de auxina sobre a espécie *Eichhornia crassipes* no processo de fitorremediação deste contaminante.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Área experimental

O experimento foi conduzido em estrutura de wetlands construídas instaladas em casa de vegetação no Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais. O local, situado a 650 m acima do nível do mar, possui coordenadas geográficas de 20°45' S de latitude e 42°51' W de longitude. A classificação climática local de acordo com Köppen e Geiger é Cwa com temperatura média de 20,6 °C e pluviosidade média anual de 1229 mm.

### 2.2 Wetlands Construídas

Com intuito de corroborar a contribuição da auxina em *E. crassipes*, observada no capítulo anterior, mas agora em escala ampliada, foi estruturado em mesocosmo um experimento empregando wetlands construídas com e sem o fitormônio. Foram avaliados também 3 tempos de retenção hidráulica e o papel das plantas por meio de leitos vegetados e não-vegetados.

O sistema consistiu em um total de 9 wetlands paralelas constituídas de fibra de vidro assentadas sobre o solo (Fig 4.1 e 4.2). A área superficial dos leitos era de 1 m<sup>2</sup>, sendo as dimensões, em metros, de 2 x 0,5 x 0,6 (comprimento X largura X profundidade) (Figura 4.3). O meio filtrante foi preenchido por brita n° 0 (diâmetro D-60 = 7 mm, coeficiente de uniformidade D60/D10 = 1,6 e volume de vazios de 0,484 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>) a uma altura de 0,25 m. O escoamento adotado para o experimento foi o horizontal subsuperficial. Dessa forma, a lâmina d'água foi ajustada a uma altura de 0,2 m, isto é, 0,05 m abaixo da camada de brita.

Para avaliação da remoção global de fluoreto (F<sup>-</sup>), os sistemas foram divididos em 3 grupos de 3 leitos cada:

- Grupo 1: Wetlands construídas plantadas, sem adição de auxina
- Grupo 2: Wetlands construídas plantadas, com adição de auxina
- Grupo 3: Wetlands construídas não plantadas, sem adição de auxina



Figura 4.1 - Disposição das Wetlands Construídas com detalhes das caixas de abastecimento (canto superior esquerdo), bombas dosadoras e caixas coletoras de efluente (canto inferior direito) enterradas no solo. Fonte: do autor.



Figura 4.2 Plantas *Eichhornia crassipes* em wetland construída utilizada no experimento. Fonte: do autor.

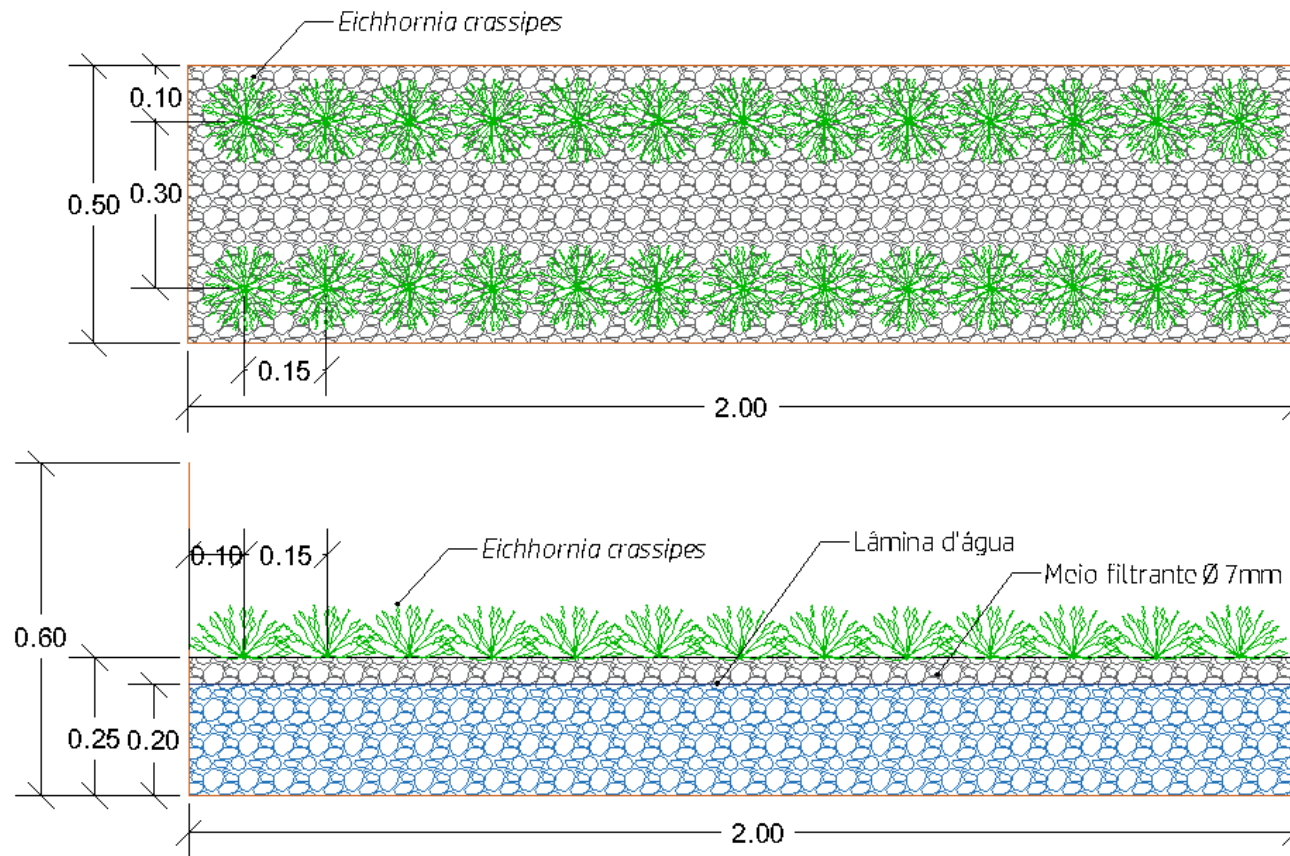


Figura 4.3 - Vista superior e corte longitudinal das wetlands construídas detalhando disposição e espaçamento das plantas (*E. crassipes*), exceto para os leitos não vegetados, e as alturas da lâmina de água e meio filtrante.

Nos estudos de bancada realizados nesta pesquisa (capítulo III), foi observado que a maior parte da remoção de fluoreto por *E. crassipes* ocorreu nos 6 primeiros dias, tendo sido nitidamente intensa nos 3 primeiros dias para todos os tratamentos (Fig. 3.6). Outros estudos com espécies de plantas diferentes apontaram absorções intensas entre 3 e 8 dias (Braga et al. 2021; Camarena-Rangel et al. 2015; Karmakar et al. 2018; Sinha et al. 2000). Assim, foram adotados 3 tempos de retenção hidráulica para considerar essas observações e para abranger um intervalo amplo para avaliação de um processo ainda pouco estudado. Esses tempos foram de 2, 5 e 10 dias. Dessa forma, em cada grupo havia um leito com um dos TRH estabelecidos e para cada TRH havia um leito não plantado, um plantado sem adição de auxina e outro plantado com adição de auxina. Para facilitar a leitura e associação em gráficos, os tratamentos foram denominados com códigos de acordo com suas circunstâncias, sendo a letra **P** atribuída aos tratamentos plantados, a letra **A** atribuída aos tratamentos com adição de auxina e as letras **NP** aos leitos não plantados, seguidos dos números **02**, **05** e **10** indicando, respectivamente, os tempos de retenção hidráulica de 2, 5 e 10 dias, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tratamentos definidos para experimento de desfluoretação em wetlands construídas.

Grupo	Tratamento	TRH (d)	Plantada	Auxina 2,5 $\mu$ M
1	<b>P02</b>	2	X	
	<b>P05</b>	5	X	
	<b>P10</b>	10	X	
2	<b>PA02</b>	2	X	X
	<b>PA05</b>	5	X	X
	<b>PA10</b>	10	X	X
3	<b>NP02</b>	2		
	<b>NP05</b>	5		
	<b>NP10</b>	10		

## 2.4 Operação das Wetlands Construídas

As wetlands construídas (WC) foram primeiramente lavadas para remoção de pó de brita e materiais indesejados no meio filtrante. Então, as plantas da espécie *Eichhornia crassipes* (aguapé), que foram adquiridas junto ao Horto Botânico da UFV, foram higienizadas,

podadas e cultivadas nas WC dos grupos 1 e 2 para aclimação de 30 dias com água da rede de abastecimento da UFV e solução nutritiva de Clark (50%). No sistema de tratamento e abastecimento da UFV não é realizada etapa de fluoretação da água.

O plantio dos aguapés (*E. crassipes*) se deu considerando-se um espaçamento de 15 cm entre plantas e 30 cm entre fileiras, reservando espaço de 10 cm das bordas do leito. Dessa forma, haviam 26 plantas no total em cada leito, sendo 13 por fileira conforme Figura 4.3. Sabendo-se que a área superficial das wetlands é de 1 m<sup>2</sup>, a densidade de plantio resultante foi de 26 plantas por m<sup>2</sup>. Durante fase de aclimação, a lâmina de água foi regulada para 1 cm abaixo da superfície da brita, sendo rebaixada 1 cm por semana até a alcançar a altura da lâmina de projeto (20 cm). Um reservatório à parte foi mantido dentro da estufa com plantas sobressalentes cultivadas em solução de Clark (50%) sem exposição ao fluoreto. Essas plantas foram utilizadas como controle para comparação com plantas expostas ao contaminante.

Após aclimação das plantas, os leitos foram alimentados com afluente contendo solução nutritiva de Clark (25%) e fluoreto de sódio (NaF) a uma concentração de 15 mg L<sup>-1</sup> de íon fluoreto. O composto foi primeiramente diluído em água deionizada no Laboratório da Qualidade Ambiental (LQA), formando solução 1000 vezes mais concentrada. A alimentação das WC foi feita com auxílio de reservatórios de 1000 L, um para cada grupo, e bombas dosadoras sob regime contínuo. As vazões foram determinadas conforme os tempos de retenção hidráulica estabelecidos e volume útil dos sistemas, sendo, dessa forma, de 48,5 L d<sup>-1</sup> para os leitos com TRH de 2 dias, 19,4 L d<sup>-1</sup> para TRH de 5 dias e 9,7 L d<sup>-1</sup> para TRH de 10 dias. Como a área superficial de cada leito era de 1 m<sup>2</sup>, a taxa de aplicação superficial (TAS) foi de 48,5 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para os tratamentos com TRH de 2 dias e de 19,4 e 9,7 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para TRH de 5 e 10 dias, respectivamente.

As WC do grupo 2 foram suplementadas com o fitormônio auxina (Sigma-Aldrich), ácido indol-3-acético (AIA), de massa molecular igual a 175,18 g mol<sup>-1</sup>, na concentração de 2,5 µM. O hormônio foi pré-diluído em etanol no LQA e, então, adicionado e homogeneizado na caixa de 1000 L que servia de reservatório de alimentação para as WC do grupo 2.

Cada WC possuía uma tubulação de PVC ajustável para saída de efluente. Estes tubos foram posicionados a uma altura de 20 cm em relação ao fundo dos leitos conforme altura estabelecida para lâmina de água. O efluente de cada WC se depositava em caixas de 100 L enterradas no solo. A coleta de amostras de efluente, entretanto, era realizada diretamente sob o tubo de saída com o auxílio de recipientes plásticos de 100 mL.

A operação e monitoramento ocorreu durante 70 dias para os grupos 1 e 2, isto é, os sistemas plantados (**P** e **PA**). Já para as wetlands do grupo 3 (não plantadas, **NP**), este tempo foi de 45 dias em razão de ter sido verificada ínfima variação nos parâmetros avaliados após este período e da necessidade de se direcionar os sistemas para experimentações de outros projetos de pesquisa.

Com a estabilização dos processos nos leitos que, conseqüentemente, culminou na uniformidade ou similaridade dos dados e observações de monitoramento dos sistemas, decidiu-se realizar a renovação de 50% das plantas dos leitos plantados (**P** e **PA**) após 45 dias do início da operação. Tal medida concidiu com o encerramento da operação dos leitos não-vegetados.

## 2.5 Análises laboratoriais

### 2.5.1 Água

Amostras de efluente foram coletadas sob o tubo de saída em recipientes plásticos (100 mL) diariamente nos primeiros 30 dias e a cada 2 dias (dia sim, dia não) nos 40 dias restantes, ao passo que amostras de afluente foram obtidas sempre que se reabasteciam os reservatórios de 1000 L. Foram determinados o pH e as concentrações de fluoreto dessas amostras. A partir disso, calcularam-se a carga de fluoreto removida e a respectiva eficiência de remoção por meio de balanço de massa empregando as concentrações observadas e as vazões de entrada e saída registradas em cada amostragem (Equação 4.1 e Equação 4.2).

$$C_{Frem} = [F_a] \cdot Q_a - [F_e] \cdot Q_e \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$\%E = \frac{[F_a] \cdot Q_a - [F_e] \cdot Q_e}{[F_a] \cdot Q_a} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde:

$C_{Frem}$  = Carga de fluoreto removida ( $\text{mg d}^{-1}$ )

$\%E$  = eficiência de remoção da carga de fluoreto (%)

$[F_a]$  = Concentração de fluoreto no afluente ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$[F_e]$  = Concentração de flúor no efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$Q_a$  = Vazão afluente ( $L d^{-1}$ )

$Q_e$  = Vazão efluente ( $L d^{-1}$ )

As análises de fluoreto foram realizadas no Laboratório da Qualidade Ambiental (LQA) no Departamento de Engenharia Agrícola da UFV. Utilizou-se o método eletrométrico indicado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, método 4500-F<sup>-</sup> C (APHA, 2017), no qual se emprega eletrodo de íon seletivo e uma solução de ajuste de pH e força iônica, TISAB (*Total ionic strength adjustment buffer*). Para tal, foi utilizado um eletrodo Thomas Scientific modelo labForce ISE-01. As leituras são dadas em miliVolt (mV) e convertidas em  $mg L^{-1}$  por meio de curva de calibração. As curvas de calibração geradas para determinação dos teores de fluoreto nas amostras dos tratamentos dos experimentos apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 99%.

O monitoramento de evapotranspiração foi feito por meio de diferenças nas vazões de entrada e saída. No caso da vazão do efluente, tal medição foi realizada por meio de coleta do líquido em baldes abaixo dos tubos de saída em um intervalo de 2 h e subsequente determinação do volume coletado com auxílio de provetas.

As temperaturas do líquido nas WC foram medidas via termômetro por tubos de inspeção ( $\varnothing=20$  mm) alocados no centro de cada wetland.

### **2.5.2 Plantas**

Amostras de plantas de todos os leitos plantados (P02, P05, P10, PA02, PA05 e PA10) foram submetidas a análises de morfoanatomia e de concentração de fluoreto, separando-as em parte aérea e raiz. Para as análises morfoanatômicas foi realizada uma coleta de material vegetal no dia de número 40. Já para a determinação da concentração de fluoreto nos tecidos, as amostras de plantas foram coletadas apenas ao final do experimento, isto é, no dia 70.

Para determinação dos teores de fluoreto nos tecidos das plantas por eletrodo de íon seletivo, realizou-se fase prévia de extração. Para tal, as plantas foram primeiramente separadas em raízes e parte aérea e inseridas em sacos de papel para secagem em estufa a  $65^{\circ}C$  por 72 h e, então, pesadas, moídas em moinho de esferas e peneiradas (20 mesh). Em seguida, 0,25 g do material peneirado, tanto para raízes quanto para parte aérea, foram colocados em tubos falcon de 50 mL, onde foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), 1N. Os tubos foram postos em banho maria com ultrassom a  $50^{\circ}C$  por 20 minutos. Posteriormente, foram adicionados em cada tubo 5 mL de hidróxido de sódio (NaOH), 1 N, e 10 mL da solução ajustadora de força

iônica (TISAB), portanto um volume de extração total de 20 mL. Em seguida, a leitura foi realizada com o eletrodo de íon seletivo de fluoreto para determinação da concentração em mg L<sup>-1</sup> que, então, foi utilizada para determinar a massa de fluoreto contida no volume de extração (20 mL) obtido a partir de 0,25 g de amostra de tecido de planta. Os resultados foram apresentados em mg g<sup>-1</sup>.

A partir dos resultados obtidos para teores de fluoreto nos órgãos das plantas, foi calculado o índice de translocação de acordo com Khandare et al. (2017). O fator de translocação foi determinado pela razão entre a concentração de fluoreto na parte aérea pela concentração de fluoreto na raiz (Equação 4.3).

$$FT = \frac{[F^-]_{aérea}}{[F^-]_{raiz}} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde:

$FT$  = Fator de translocação (adimensional);

$[F^-]_{aérea}$  = Concentração de fluoreto na parte aérea da planta (mg g<sup>-1</sup>);

$[F^-]_{raiz}$  = Concentração de fluoreto na raiz da planta (mg g<sup>-1</sup>).

Para as análises anatômicas foram coletadas amostras de raízes a 3 cm do ápice radicular aproximadamente, de três indivíduos de cada tratamento. Além das raízes, também foram coletadas amostras foliares de todos os tratamentos. As amostras foram fixadas em solução de formaldeído, ácido acético e etanol (FAA 50%) (Johansen, 1940) e, posteriormente, o material foi desidratado em série etílica crescente e incluído em historresina glicol-metacrilato, de acordo com Gerrits (1964). Cortes transversais com 5 µm de espessura foram realizados com auxílio de um micrótomo rotativo de avanço automático (RM2265, Leica Microsystems Inc., Deerfield, USA) e corados em Azul de Toluidina (pH=4,0) (O'Brien & McCully, 1981). As lâminas permanentes foram montadas em Permout. As imagens foram capturadas em microscópio de luz (modelo Olympus AX70TRF, Olympus Optical, Tóquio, Japão) com sistema de captura de imagens (Axio Vision Release 4.8.1, Carl Zeiss Vision GmbH, Alemanha), localizado no Laboratório de Anatomia Vegetal da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Um microscópio AX70 (Zeiss AxionVision 1388x1040) com câmera acoplada foi

utilizado para análise e obtenção de imagens das amostras submetidas ao processamento anatômico.

Para todas essas análises, as plantas coletadas nas WC que foram expostas a água enriquecida com fluoreto foram comparadas com plantas não expostas, cultivadas à parte na casa de vegetação.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Água

A água da rede da UFV utilizada para abastecer os reservatórios contendo solução de fluoreto apresentou variação de pH entre 7,2 e 7,9. Já os efluentes das wetlands apresentaram pH mais elevado, em média 8,3 (Fig. 4.4). O meio filtrante composto por brita pode ter sido responsável pelo aumento do pH do efluente por se tratar de fragmentos de rocha contendo minerais alcalinos. A dissolução desse material pela passagem da água basicifica o meio (Sani et al., 2005). Entretanto, os valores de pH atendem às condições exigidas para este parâmetro em se tratando de águas para abastecimento, isto é, de 6,0 a 9,5 (Brasil, 2021).

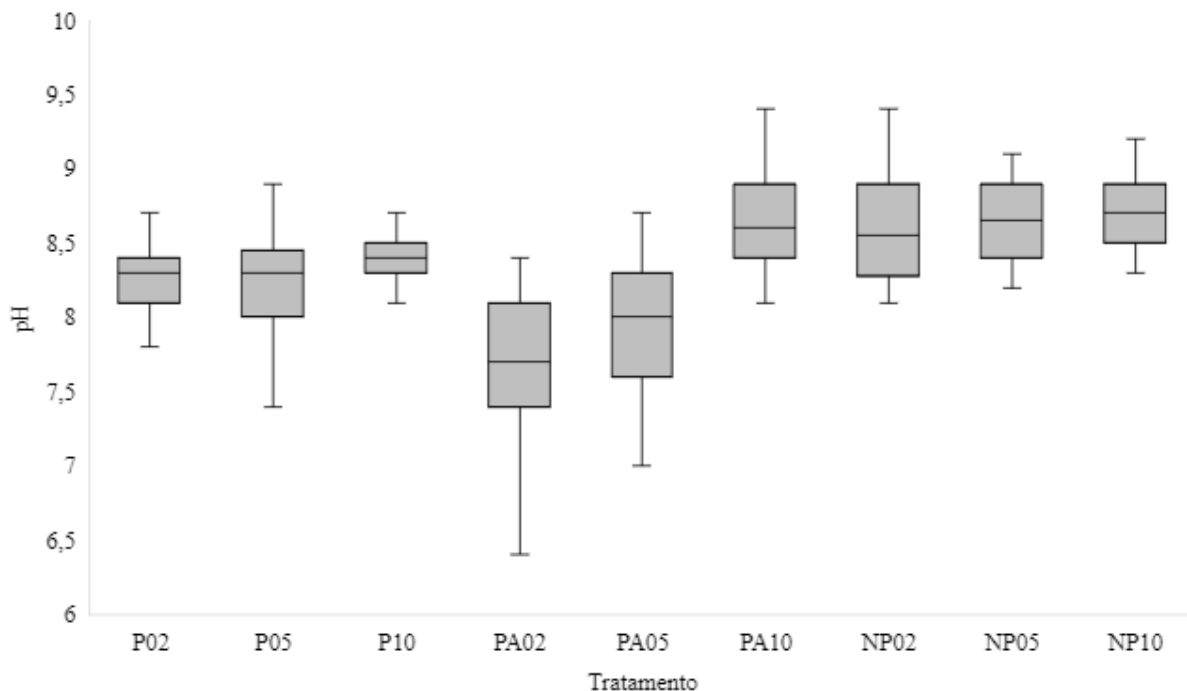


Figura 4.4 - Gráfico box-plot com os dados de monitoramento do pH para todos os tratamentos ao longo dos 70 dias do experimento.

Foi observada redução nas concentrações de fluoreto no efluente de todos os sistemas, plantados (P e PA) e não plantados (NP) (Fig. 4.5). Inicialmente, não foi identificada a presença

de fluoreto no efluente dos sistemas por um tempo aproximadamente respectivo ao de retenção hidráulica de cada tratamento. Dessa forma, os efluentes das unidades começaram a apresentar concentrações não-nulas de fluoreto após cerca de 2, 5 e 10 dias para os tratamentos com TRH de 2, 5 e 10 dias, respectivamente. Tal fato é indicativo de que, nesta etapa inicial, os tempos de retenção hidráulico real e teórico apresentavam-se muito próximos entre si. A elevada relação entre comprimento (2 m) e largura (0,5 m), isto é 4:1, condiciona os sistemas a apresentarem reduzido grau de dispersão longitudinal nas unidades, aproximando-os a reatores com regime hidráulico de escoamento pistonado (Langergraber et al; 2019; Metcalf e Eddy, 2016; Von Sperling e Sezerino, 2018).

Comparando-se os sistemas com o mesmo tempo de retenção hidráulica, foi observado que os leitos não plantados apresentaram concentrações mais elevadas de fluoreto mais rapidamente em seus efluentes. Essa diferença foi especialmente mais pronunciada nos leitos com TRH de 5 e 10 dias. Tal fenômeno, indica que *E. crassipes* apresentou papel relevante na desfluoretação da água, uma vez que o retardamento do aumento das concentrações de fluoreto no efluente das unidades plantadas ao longo do tempo se deu em razão da assimilação e retenção deste contaminante pelas plantas (Li et al., 2014).

Ademais, dentre os leitos plantados, aqueles suplementados com o fitormônio auxina a uma concentração de 2,5  $\mu\text{M}$  retardaram ainda mais a saída de fluoreto dos sistemas com TRH de 2 e 5 dias, ao passo que para as unidades plantadas com TRH de 10 dias, as concentrações de fluoreto no efluente dos sistemas se mostraram bastante semelhantes ao longo de todo o experimento. As curvas dos 3 tratamentos com TRH de 2 d (P02, PA02 e NP02) passaram a evoluir de maneira semelhante próximo do dia 30 em diante. Já para os tratamentos com TRH igual a 5 d, esse pareamento ocorreu no mesmo momento, porém apenas para os leitos com *E. crassipes*, ou seja, a concentração de fluoreto no efluente do leito não plantado foi sempre maior para todo o tempo de operação, o que também foi visto nas unidades com TRH igual a 10 d.

As concentrações de fluoreto no efluente foram maiores para os leitos com TRH de 2, 5 e 10 dias, nessa ordem. A carga mais elevada de fluoreto adentrando nas unidades com TRH de 2 d resultou na saturação mais rápida dos leitos, além de esses sistemas terem menos tempo para remover a massa afluenta do contaminante. Nas wetlands com TRH de 2 d, foram observadas concentrações de fluoreto no efluente acima daquelas aportadas no afluenta (15 mg L<sup>-1</sup>) a partir dos dias 8, 12 e 26 para NP02, P02 e PA02, respectivamente, isto é, para o leito não plantado, plantado e sem auxina e plantado com adição de auxina. Para TRH de 5 d, apenas

o leito não vegetado, NP05, apresentou concentrações acima de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , a partir do dia 21, ao passo que para todos os sistemas com TRH igual a 10 d (P10, PA10 e NP10), as concentrações de fluoreto no efluente sempre estiveram abaixo dessa marca.

A causa de o efluente ser, em determinados momentos, mais concentrado do que o afluente para um dado contaminante é a perda de água nos sistemas pelos processos de evaporação ou evapotranspiração (Milani et al., 2019). Em razão disso, o desempenho deste tipo sistema também foi avaliado em relação à carga removida, apresentado como eficiência em base mássica.

De acordo com o previsto na Resolução 430/2011 do CONAMA, que versa sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, as wetlands construídas plantados com TRH de 5 e 10 dias, isto é, P05, PA05, P10 e PA10, atenderiam ao padrão de concentração máxima para o lançamento de efluentes contendo fluoreto, que é de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Após 45 dias de operação das wetlands, encerrou-se o funcionamento dos leitos não plantados, NP02, NP05 e NP10, e foi realizada a renovação de 50% das plantas nos leitos plantados, P e PA. O comportamento ascendente na concentração de fluoreto no efluente de todos os leitos se manteve na amostragem realizada no dia 46. Todavia, na amostragem seguinte, dia 48, foi observado que a concentração de fluoreto do efluente dos leitos decresceu. Os novos aguapés inseridos nos leitos provavelmente contribuíram para novas remoções de fluoreto nos sistemas que com o passar do tempo, naturalmente, tendem a se saturar, em se tratando de contaminantes não degradáveis (e.g. metais), caso não seja feita a poda ou substituição das plantas (Kadlec e Wallace; 2009).

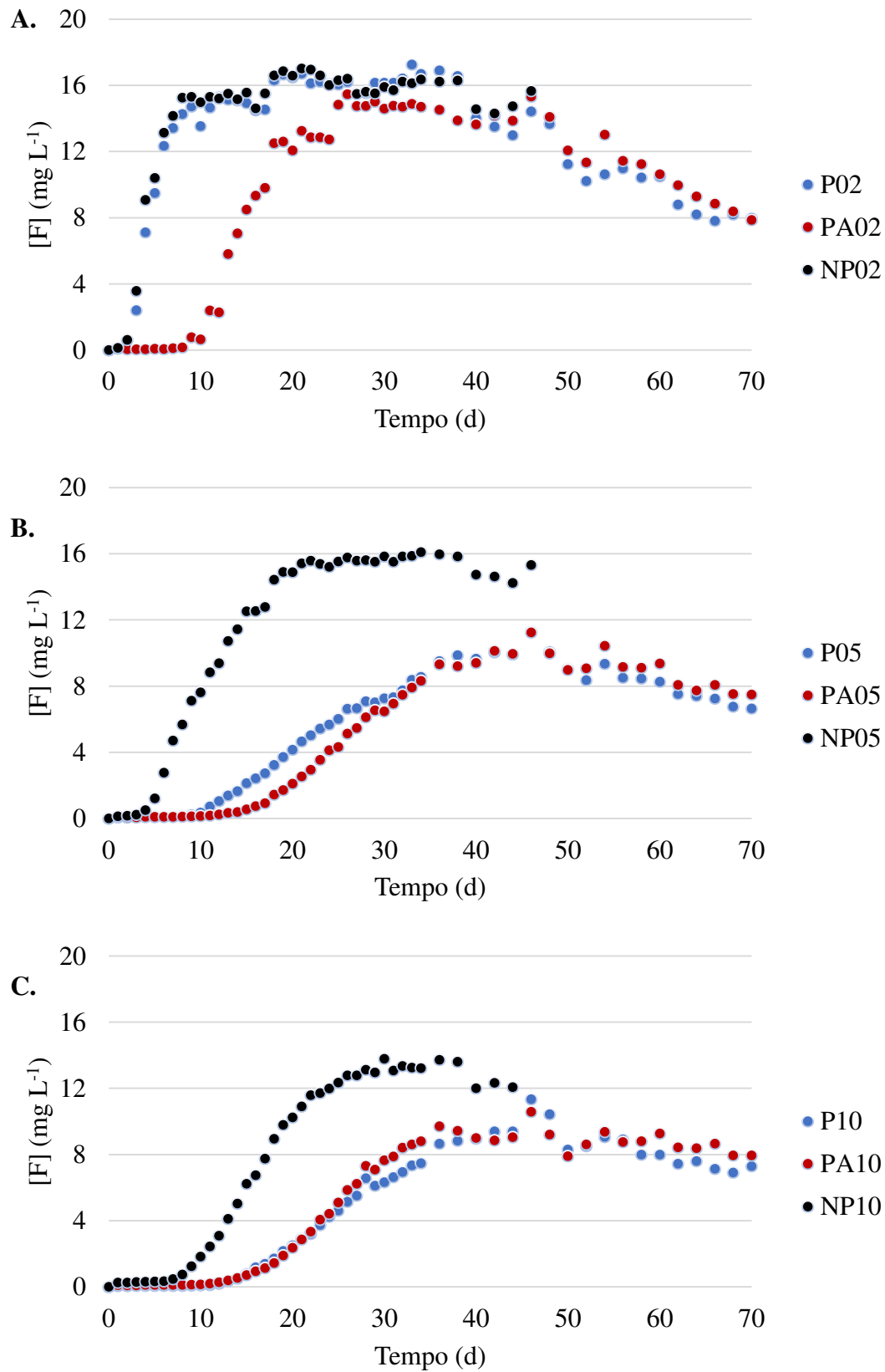


Figura 4.5 – Concentração de fluoreto no efluente das wetlands construídas em relação ao tempo, sendo (A) unidades com TRH=2 d; (B) TRH=5 d e (C) TRH=10 d.

As eficiências de remoção de carga de fluoreto foram, de forma geral, maiores nos leitos plantados e com TRH de 5 e 10 dias, isto é, P05, PA05, P10 e PA10 (Fig. 4.6). Em wetlands de escoamento subsuperficial recebendo  $1,37 \pm 0,74 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto, Zurita et al. (2012) também observaram maiores remoções em unidades plantadas com *A. californica* (~80%) em comparação às unidades não plantadas (~40%).

Os tratamentos com TRH de 2 d apresentaram os menores percentuais médios, sendo 27, 42 e 26% para os leitos plantado sem auxina (P02), plantado com auxina (PA02) e não plantado (NP02), respectivamente. Ainda assim, as eficiências de remoção podem ser consideradas boas (Diaz e Pedraza, 2010; Khandare et al., 2017). Para TRH de 5 d, foram observadas remoções médias de 69, 72 e 30% para os tratamentos plantado sem auxina (P05), plantado com auxina (PA05) e não plantado (NP05), respectivamente. Por fim, os tratamentos com TRH igual a 10 d apresentaram médias expressivas para a remoção percentual de carga de fluoreto, sendo de 83, 80 e 66% para P10, PA10 e NP10, respectivamente.

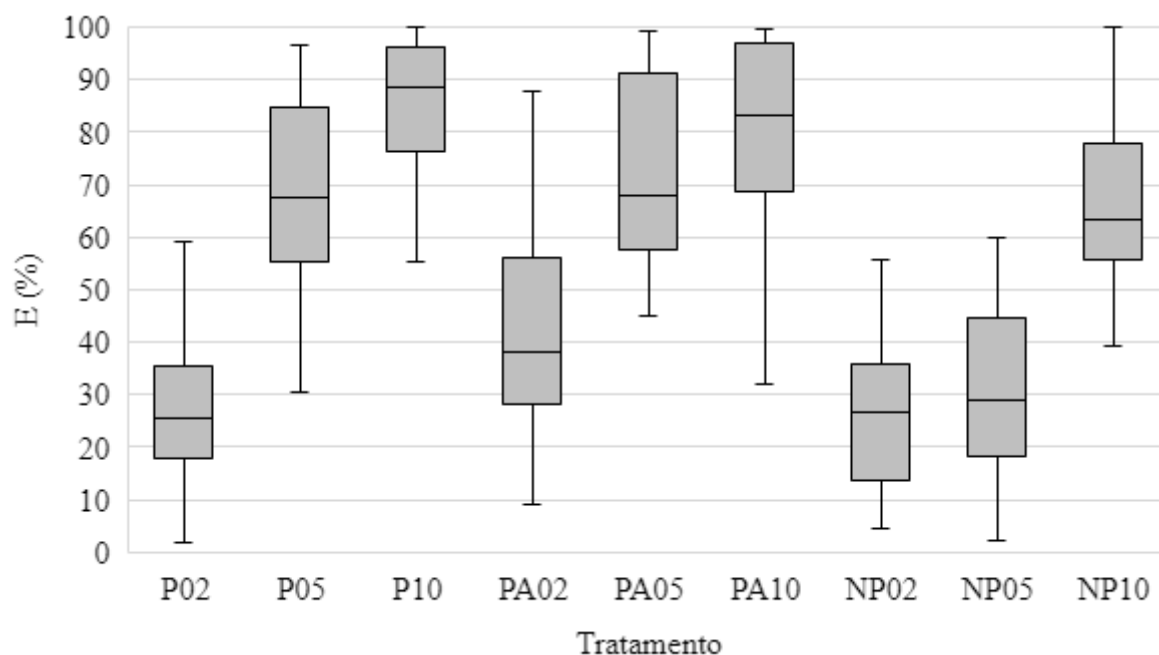


Figura 4.6 – Gráfico box-plot sobre as eficiências de remoção de carga de fluoreto nas wetlands construídas. Obs: foram desconsiderados os 10 primeiros dias de operação, período necessário para a observação da presença de fluoreto no efluente de todos os tratamentos.

Os tratamentos com TRH de 10 dias, em termos relativos, se apresentaram com as maiores eficiências. Mesmo o tratamento NP10 apresentou eficiência de remoção de carga de fluoreto superior a todos os tratamentos com TRH de 2 d (P02, PA02 e NP02) e a NP05. Entretanto, é válido ressaltar que estes sistemas operaram sob as menores cargas de fluoreto,

logo uma exposição menos intensa e, ainda, mais duradoura para desempenhar seus mecanismos de remoção, e.g. absorção e adsorção pelas plantas e meio filtrante (Camarena-Rangel et al.; 2015; Lazareva e Pichler, 2010; Papaevangelou et al., 2017). Dessa forma, considerando-se as cargas diárias às quais os tratamentos foram submetidos, pode-se afirmar que todos os tratamentos proporcionaram considerável desfluoretação da água, especialmente os que continham *E. crassipes*. A máxima remoção de fluoreto por aguapés (*E. crassipes*) em wetlands de escoamento horizontal superficial, foi de 15% em estudos realizados por Athapattu et al. (2017) com efluente de osmose reversa, mesmo trabalhando com concentrações deste ânion inferiores a 2 mg L<sup>-1</sup>. Embora esses resultados sejam bem inferiores aos observados no presente estudo com a mesma planta exposta a concentrações maiores, estes autores reportaram remoções de fluoreto de cerca de 80% em wetlands de escoamento horizontal subsuperficial plantadas com *Chrysopogon zizanioides* (capim vetiver) e *Scirpus grossus*. Contudo, tal aumento na remoção foi atribuída em maior parte ao meio filtrante que no caso foi enriquecido com biocarvão, material que proporcionou maior retenção de íons fluoreto via quimissorção com os cátions K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>.

Dentre os tratamentos com plantas *E. crassipes*, foi observada maior remoção média no sistema onde se adicionou o fitormônio auxina (AIA, 2,5 µM), considerando TRH de 2 d, isto é, PA02 teve melhor desempenho que P02. Para os TRH de 5 e 10 dias, as médias foram próximas. A ação da auxina em PA02 pode ter impulsionado respostas melhores das plantas frente as elevadas cargas de fluoreto às quais elas estavam submetidas e que provavelmente induziam efeitos fitotóxicos nas mesmas. O emprego de fitormônios para aliviar efeitos fitotóxicos de contaminantes ou ampliar o desempenho de plantas em processos de fitorremediação foi verificado em outros trabalhos embora o mecanismo sob o qual esse processo ocorre não esteja claramente elucidado (Ali et al., 2013; Banerjee e Roychoudhury, 2020; Cabello-Conejo et al., 2013; Cassina et al., 2012; Du et al., 2011; Elobeid e Polle, 2012; Farooq et al., 2015; Fässler et al., 2010; Khan et al., 2015; López et al., 2005; López et al., 2007). Sob estresses abióticos, as plantas podem sofrer com a inibição de auxinas, que atuam justamente na coordenação da defesa vegetal e do crescimento. Assim, a aplicação exógena dessas moléculas pode prevenir os danos promovidos por circunstâncias atípicas do meio e fazer com que as plantas prosperem apesar das adversidades (Elobeid e Polle, 2012; Gadi et al., 2020). Estudos realizados por Ordin et al. (1966), por exemplo, mostraram que a auxina AIA reverteu os efeitos inibitórios de NaF sobre coleóptilos de *Avena sativa*.

Em contrapartida, para os tratamentos com TRH de 5 e 10 dias, a adição de auxina pode não ter promovido diferença relevante, tendo sido apenas marginalmente superior. A possibilidade de as cargas nesses sistemas estarem dentro de um intervalo suportado pelas plantas *E. crassipes* sem grandes perturbações pode justificar tal observação.

Embora as eficiências de remoção de carga de fluoreto em porcentagem se mostraram muito superiores nos leitos com tempo de retenção hidráulica de 5 e 10 dias, ao se considerar os valores absolutos, os tratamentos com TRH de 2 dias por muitas vezes promoveram as maiores remoções mássicas (Fig. 4.7, Fig. 4.8 e Fig. 4.9). Os tratamentos com TRH de 2 d foram submetidos a uma carga diária de fluoreto de  $7,28 \text{ kg ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , ao passo que essa carga para os tratamentos com TRH de 5 d e TRH de 10 d foi de  $2,87$  e  $1,46 \text{ kg ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , respectivamente. Dessa forma, quando se toma o valor absoluto das remoções, as porcentagens observadas para P02, PA02 e NP02 tornam-se superiores ou iguais a P05 e P10 (Fig. 4.7), PA05 e PA10 (Fig. 4.8) e NP05 e NP10 (Fig. 4.9), respectivamente.

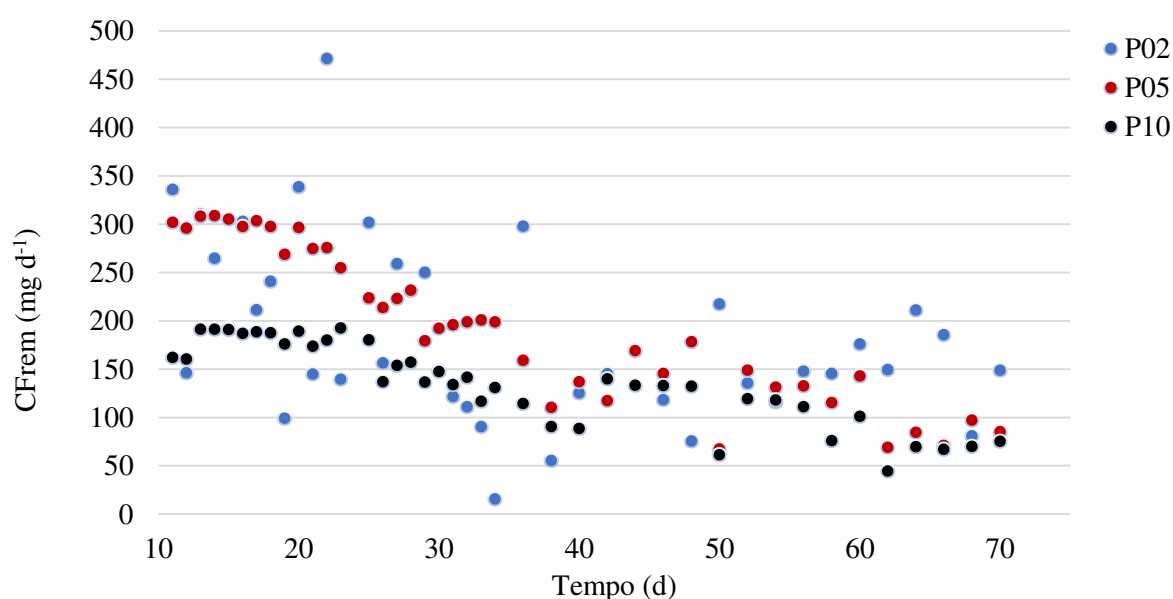


Figura 4.7 – Carga de fluoreto removida ( $\text{mg d}^{-1}$ ) ao longo do tempo de operação das wetlands construídas plantadas, sem adição de auxina, com tempo de retenção hidráulica de 2, 5 e 10 dias.

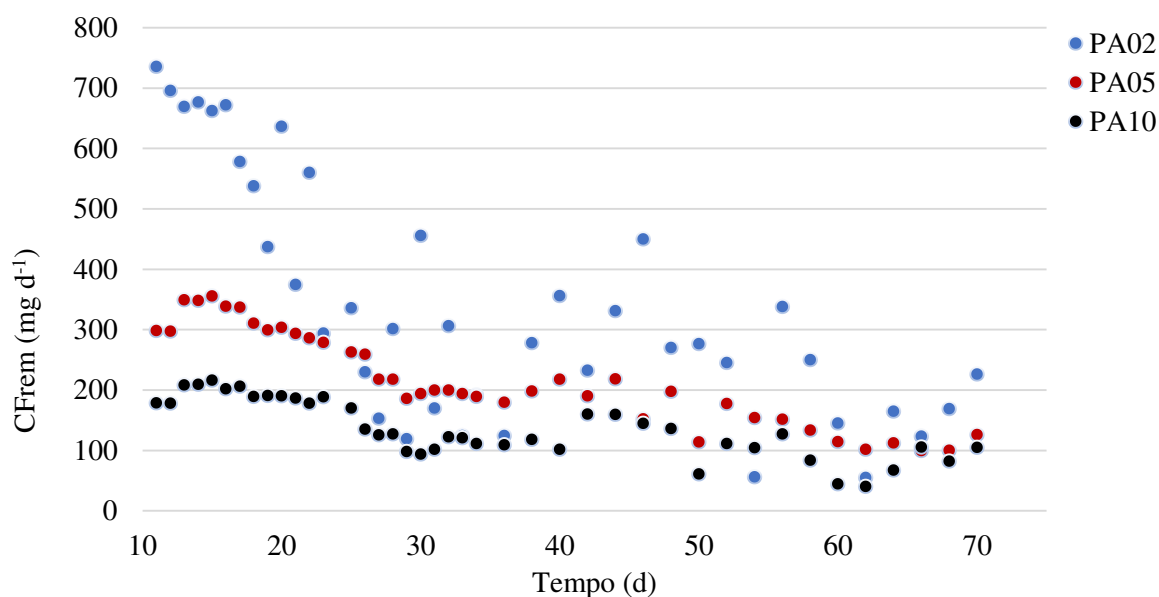


Figura 4.8 – Carga de fluoreto removida ( $\text{mg d}^{-1}$ ) ao longo do tempo de operação das wetlands construídas plantadas e com adição de auxina com tempo de retenção hidráulica de 2, 5 e 10 dias.

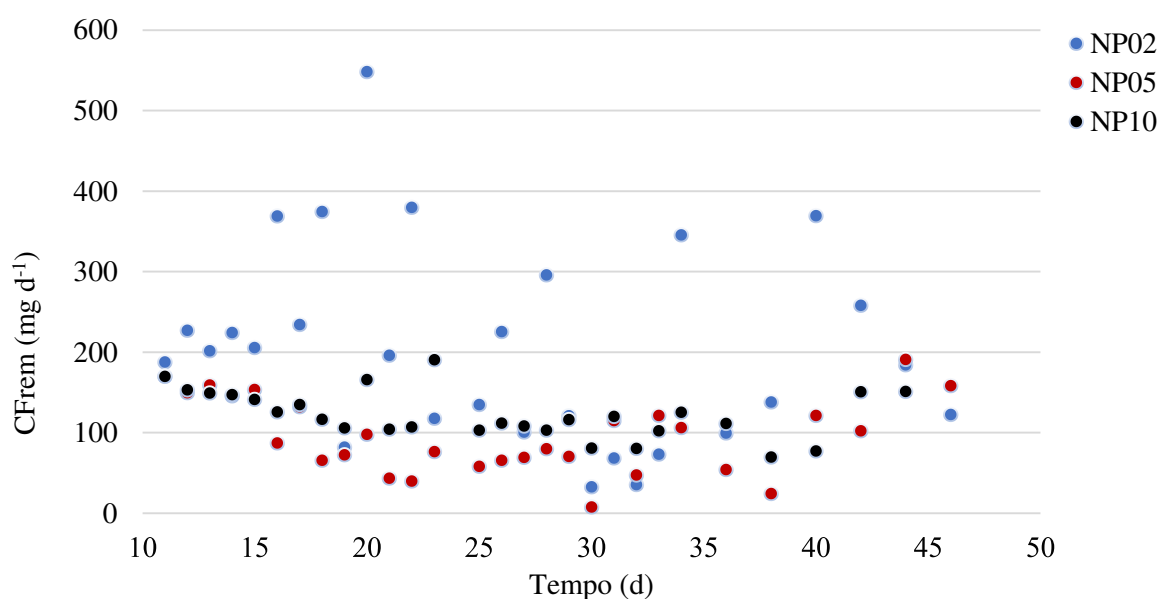


Figura 4.9 – Carga de fluoreto removida ( $\text{mg d}^{-1}$ ) ao longo do tempo de operação das wetlands construídas não plantadas com tempo de retenção hidráulica de 2, 5 e 10 dias.

Contudo, as wetlands com TRH de 2 d apresentaram resultados que oscilaram bastante ao longo do experimento, enquanto os outros tratamentos se comportaram de maneira mais uniforme. As concentrações observadas no efluente dos tratamentos não apresentaram grandes variações entre determinações sequenciais (Fig. 4.5). Já a diferença entre vazões de entrada e saída (Apêndice A), decorrente do processo de evaporação e evapotranspiração, entretanto, o

fizeram, especialmente para os tratamentos com TRH de 2 d. Isso motivou a alta variação nos resultados de remoção de carga de fluoreto para estes tratamentos.

Em concordância com o previamente observado em relação às remoções relativas de carga de fluoreto, as remoções, agora em termos absolutos, foram maiores para os tratamentos com *E. crassipes* (P e PA). Fica claro, dessa forma, que as plantas são essenciais para este sistema de tratamento quando empregado para desfluoretação. Athapattu et al. (2017) e Zurita et al. (2012) também reportaram maiores remoções de fluoreto em wetlands plantadas do que não plantadas.

No que se refere à adição de auxina, os valores para remoção de carga de fluoreto em termos absolutos foram superiores para aqueles tratamentos que receberam o fitormônio, especialmente tomando-se os sistemas com TRH equivalente a 2 d. Os sistemas com os outros tempos de retenção hidráulica, tal qual observado nos resultados relativos, se mostraram apenas levemente superiores àqueles que não foram suplementados com o fitormônio.

### **3.2 Plantas**

Como visto no item anterior, as plantas tiveram papel importante na fitorremediação de águas enriquecidas com fluoreto nas wetlands construídas, uma vez que os tratamentos que continham plantas *E. crassipes* em seus leitos apresentaram desempenhos superiores àquelas sem a presença das mesmas. Os aguapés conseguiram enraizar no meio suporte preenchido com brita e apresentaram indícios de boa adaptação ao ambiente imposto visto que foi possível observar o crescimento e a propagação dos mesmos, além de o enraizamento na brita (Fig. 4.10). A utilização de aguapés em wetlands de escoamento subsuperficial foi reportada em outras pesquisas com brita, mesmo material utilizado no presente estudo, e outros materiais de preenchimento do meio suporte, como argila expandida e resíduos de construção civil (Burgos et al., 2017; Lee et al., 2004; Lima et al., 2018; Mello et al., 2017). Também foi relatado nestes trabalhos que houve ganho de biomassa, bom desenvolvimento das plantas e melhor eficiência na remoção de nutrientes nos leitos plantados.



Figura 4.10 – Aguapé (*E. crassipes*) retirado de wetland construída de escoamento horizontal subsuperficial após 70 dias de operação e com dois outros indivíduos desenvolvidos por meio de estolão. No detalhe, o enraizamento da planta no meio suporte preenchido com brita nº 0. Fonte: do autor

A análise da concentração de fluoreto nos tecidos das plantas revelou teores variando de 0,34 a 0,82 mg g<sup>-1</sup> (Tabela 4.2). As maiores acumulações foram, para todos os tratamentos, observadas na parte aérea de *E. crassipes*, tal qual foi observado nos experimentos de bancada.

Zouari et al. (2014) reportaram resultados similares para *Olea europaea* (~0,4 mg g<sup>-1</sup>), frente a concentrações de 20 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto, ao passo que no presente estudo, os resultados se mostraram superiores aos reportados por Karmakar et al. (2016) para *Pistia stratiotes*, *Spirodela polyrhiza* e *Eichhornia crassipes*. Especificamente para *E. crassipes*, mesma planta utilizada no presente trabalho, quando exposta a concentrações iniciais de 3, 5, 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto, os autores identificaram teores de 0,038; 0,092; 0,172 e 0,214 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, considerando as plantas inteiras. Tais resultados são inferiores aos observados no presente estudo, mas foram obtidos em estudos hidropônicos de laboratório nos quais o tempo de exposição foi de 10 dias.

Tabela 4.2 – Concentração de fluoreto na parte aérea, raiz e totais das plantas dos tratamentos plantados (P e PA) e fator de translocação

Tratamento	Concentração (mg g <sup>-1</sup> )			Fator de Translocação (adimensional)
	Parte aérea	Raiz	Total	
P02	0,57	0,25	0,82	2,30
P05	0,36	0,16	0,53	2,22
P10	0,21	0,15	0,37	1,41
PA02	0,27	0,15	0,41	1,83
PA05	0,35	0,18	0,53	1,96
PA10	0,25	0,09	0,34	2,96

Percebeu-se que os teores totais de fluoreto nos tecidos vegetais foram maiores para o grupo que não recebeu dose de auxina, i.e P02, P05 e P10, em comparação com PA02, PA05 e PA10, respectivamente. Essa ocorrência pode ter sido resultante da diferença de ganho de biomassa observada entre os leitos suplementados e não suplementados com o fitormônio (Tabela 4.3). Os aguapés (*E. crassipes*) se reproduzem por meio de sementes, mas também são estoloníferas. Assim, desenvolvem-se a partir de uma planta-mãe outros indivíduos ligados pelo estolho. Foi constatado, visualmente, que nos tratamentos que receberam auxina houve maior colonização pelos aguapés do que nos tratamentos sem adição do fitormônio. O ganho de biomassa, em número total de plantas por tratamento, foi então, registrado.

De fato, foi observado maior número de plantas nos tratamentos sob aporte de auxina. Dessa forma, o fitormônio provavelmente induziu maior propagação dos aguapés nos leitos. Com isso, o desenvolvimento mais pronunciado de novas plantas nas wetlands do grupo aportado com auxina, em teoria, promoveu menores concentrações de fluoreto nos tecidos vegetais de um indivíduo uma vez que havia mais biomassa disponível para dissipar o contaminante no corpo de uma planta. Karmakar et al. (2018) registraram maiores remoções de fluoreto tão maior foi a biomassa de *Pistia stratiotes* disponibilizada para absorção deste ânion. Ao mesmo tempo, isso implicou em menores teores do contaminante no tecido das plantas, tal qual observado no presente estudo.

Tabela 4.3 – Número de plantas ao longo do experimento para os tratamentos plantados (P e PA)

Tratamento	Número de plantas		
	Inicial	30 dias	60 dias
P02	26	35	42
P05	26	43	50
P10	26	39	52
PA02	26	41	61
PA05	26	49	69
PA10	26	41	71

Foi observado que o fator de translocação apresentou variação de 1,41 a 2,96. Deste modo, houve maior acumulação de fluoreto na parte aérea das plantas do que na raiz, fenômeno que também foi observado por Camarena-Rangel et al. (2015) para *Camellia japonica* (1,3 a 2,7), Khandare et al. (2017) para *N. oleander* (1,85), *P. crinitum* (1,19) e *P. olearacea* (1,43) e Ruan et al (2003) para *Camellia sinensis*. O fator de translocação varia bastante com a espécie, variedade e idade das plantas, bem como em relação à fase do seu ciclo e à estação do ano (Baunthiyal e Sharma, 2014; Chakrabarti et al., 2013; Gadi et al., 2020; Ruan et al., 2003; Zouari et al., 2014). Dessa forma, outras espécies foram reportadas com maior acumulação de fluoreto nas raízes do que nas folhas, isto é, com fator de translocação menor do que 1, e.g. *Saccharum officinarum* (Camarena-Rangel et al., 2015), *Olea europeae* (Zouari et al., 2014), *Brassica juncea* (Yadav et al., 2018), *Prosopis juliflora* (Saini et al., 2012), *Vetiveria zizanioides* (Thakur et al., 2021). Para Rizzu et al. (2021), essa é a maior tendência.

Pode-se afirmar, com base nos resultados observados para concentração de fluoreto nos tecidos vegetais e no desempenho das wetlands construídas contendo plantas *E. crassipes*, que esta espécie tem potencial acumulador e pode ser indicada para fitorremediação de fluoreto. Contudo, mesmo sendo aparentemente tolerante e apresentando resultados promissores, é necessário avaliar os efeitos que a contaminação de fluoreto imprime sobre o desenvolvimento

das plantas. Dessa forma, realizaram-se avaliações morfoanatômicas para se identificar os distúrbios provocados por este ânion nas plantas utilizadas.

A folha de *E. crassipes* apresenta epiderme unisseriada, com estômatos em ambas as faces da folha, sendo classificada como anfiestomática. O mesofilo é isobilateral com parênquima paliçádico voltado para face adaxial e abaxial da epiderme, e parênquima lacunoso no centro. Os feixes vasculares são colaterais envoltos por uma bainha de células parenquimáticas (Fig. 4.11B).

A sintomatologia visual das folhas de *E. crassipes* expostas ao fluoreto consistiu em presença de necroses nas margens e ápices foliares (Fig. 4.11C, E). O tratamento controle não apresentou danos morfológicos (Fig. 4.11A). O surgimento de cloroses e necroses nas folhas é, comumente, o primeiro e mais visível sintoma de exposição ao fluoreto. Outras alterações morfológicas como redução na área foliar com consequente prejuízo na produção de biomassa também são frequentemente observadas (Agarwal e Chauhan, 2015; Gadi et al., 2020; Jha et al., 2009). Para Weinstein e Davison (2003), entretanto, muitas circunstâncias do ambiente, como calor em excesso e deficiência de nutrientes, podem promover sintomas semelhantes àqueles provocados pela exposição a íons fluoreto, o que pode ter ocorrido neste experimento conduzido em casa de vegetação com *E. crassipes* plantada em brita. Dessa forma, os danos morfológicos observados nas folhas das plantas podem não ter sido exclusivamente relativos ao acúmulo de fluoreto nos tecidos foliares.

Em microscopia de luz os danos encontrados em plantas expostas ao fluoreto incluíram alteração das células epidérmicas, sendo que em algumas regiões essas células se encontravam colapsadas (Fig. 4.11D, F – Fig. 4.12A-D). Para todos os tratamentos, os danos se estenderam às camadas superficiais do mesofilo, e em alguns destes tratamentos ocorreram danos mais acentuados, acarretando na não distinção entre os tecidos foliares (Fig. 4.12A, B). Gadi et al. (2020) apontaram que o acúmulo de fluoreto nos tecidos da folha promove modificações histológicas com o colapso do parênquima, estômatos e cutícula, podendo induzir, assim, maiores acumulações deste ânion no mesofilo.

A raiz de *Eichhornia crassipes* é composta por epiderme unisseriada, córtex parenquimático constituído por parênquima de preenchimento e aerênquima, sendo delimitado externamente pela exoderme com células de paredes espessadas, e internamente pela endoderme. O cilindro vascular é composto por células do xilema, alternadas com células do floema, e internamente nota-se a presença de parênquima medular, todo o cilindro vascular é circundado pelo periciclo (Fig. 4.13B, C).

A sintomatologia visual das raízes de *E. crassipes* consistiu em redução no comprimento deste órgão, nas plantas que estavam expostas ao fluoreto, tanto na presença, quanto na ausência de auxina (Fig. 4.13D, G). Esta redução, contudo, é decorrente da baixa profundidade das wetlands construídas utilizadas neste estudo (0,25 m), além de as plantas estarem inseridas em meio suporte preenchido com brita. A brita, diferente de um meio composto apenas por água, pode dificultar o desenvolvimento pleno, e mais comum, das raízes de *E. crassipes*, embora levando-se em conta tais circunstâncias, pode-se considerar que o enraizamento das plantas foi bem sucedido (Fig. 4.10). O tratamento controle não apresentou redução no crescimento das raízes (Fig. 4.13A). Por outro lado, não houve prejuízos ao volume das raízes de plantas expostas ao fluoreto, porém não foi possível observar diferenças entre aquelas que foram suplementadas com auxina e as que não receberam o fitormônio.

Em microscopia de luz os danos encontrados em plantas expostas ao fluoreto incluíram perda das células epidérmicas ou alteração das mesmas (Fig. 4.13E-I e Fig. 4.14A-H). Houve também perda de células da exoderme e parênquima de preenchimento, deixando o aerênquima exposto (Fig. 4.13H, I). Além disso, as células do aerênquima apresentaram formato alterado (Fig. 4.13H, I e Fig. 4.14E-H) quando comparadas com o controle.

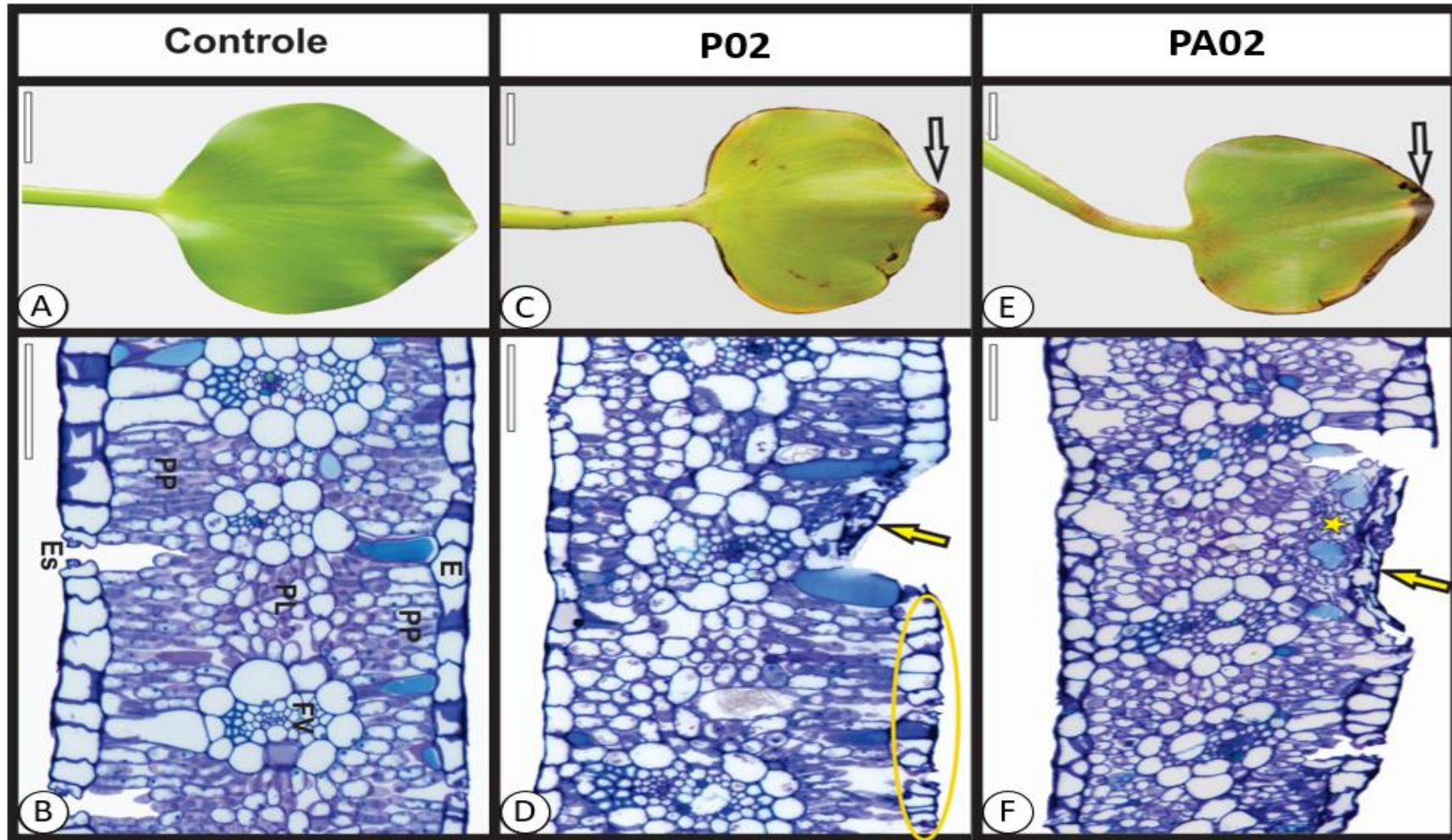


Figura 4.11 - Folha de *Eichhornia crassipes* exposta à sistema contendo fluoreto. **A, C, E.** Sintomatologia visual. **A.** Controle. **C.** P10 (TRH=10 d, sem auxina). **E.** PA10 (TRH=10 d, com auxina) **B, D, F.** Cortes transversais em microscopia de luz. **B.** Controle. **D.** P10 (TRH=10 d, sem auxina). **F.** PA10 (TRH=10 d, com auxina). **C, E.** Necroses nas margens e ápices foliares (seta branca). **D.** Células epidérmicas com formato alterado (elipse). **D, F.** Células epidérmicas colapsadas (seta amarela). **F.** Células do mesofilo com formato alterado (estrela amarela). **E.** Epiderme. **PP.** Parênquima Paliçádico. **PL.** Parênquima Lacunoso. **FV.** Feixe Vascular. **Es.** Estômato. Escalas: A, C, E = 2cm. B, D, F = 100 $\mu$ m.

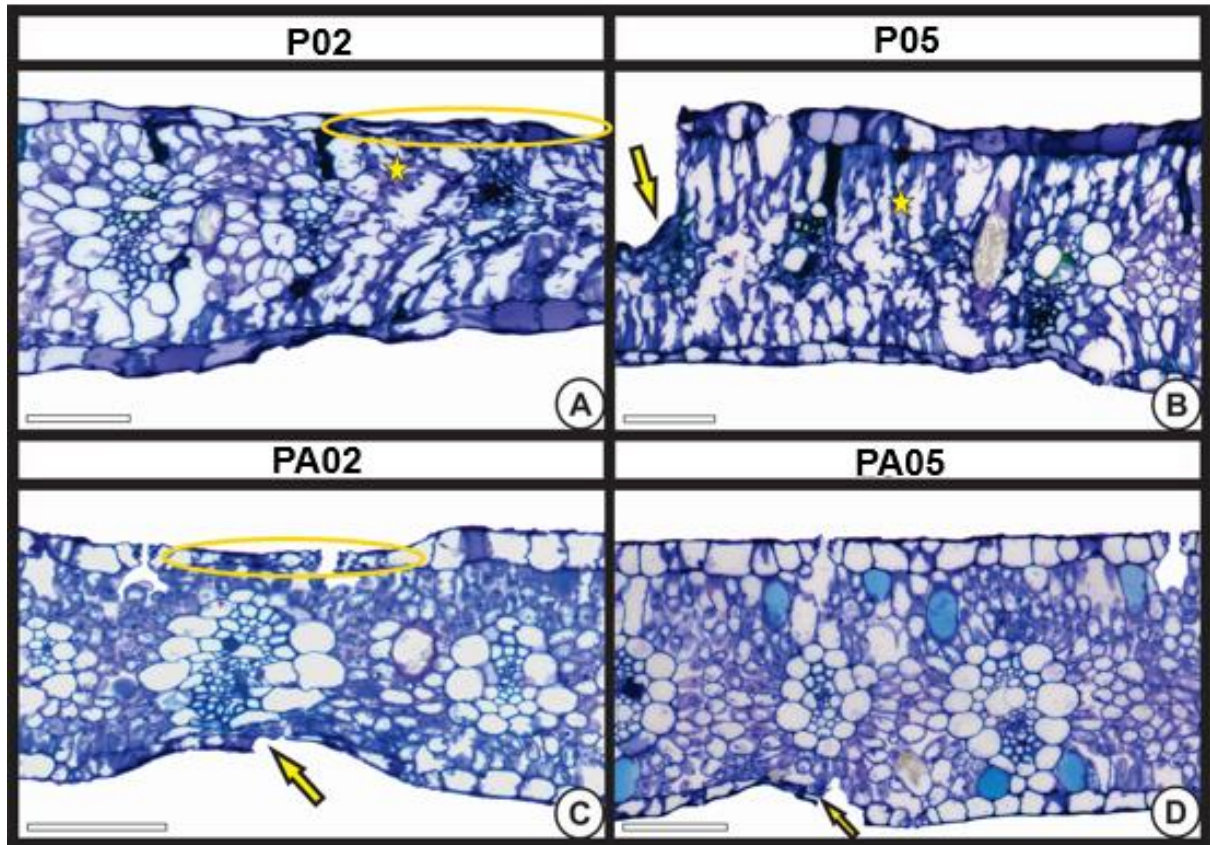


Figura 4.12 - Folha de *Eichhornia crassipes* exposta a solução contendo fluoreto. **A – D.** Cortes transversais em microscopia de luz para os tratamentos com TRH de 2 e 5 d. **A, C.** Células epidérmicas com formato alterado (elipse). **B, C, D.** Células epidérmicas colapsadas (seta). **A, B.** Células do mesofilo com formato alterado (estrela). Escalas: A – D = 100 $\mu$ m.

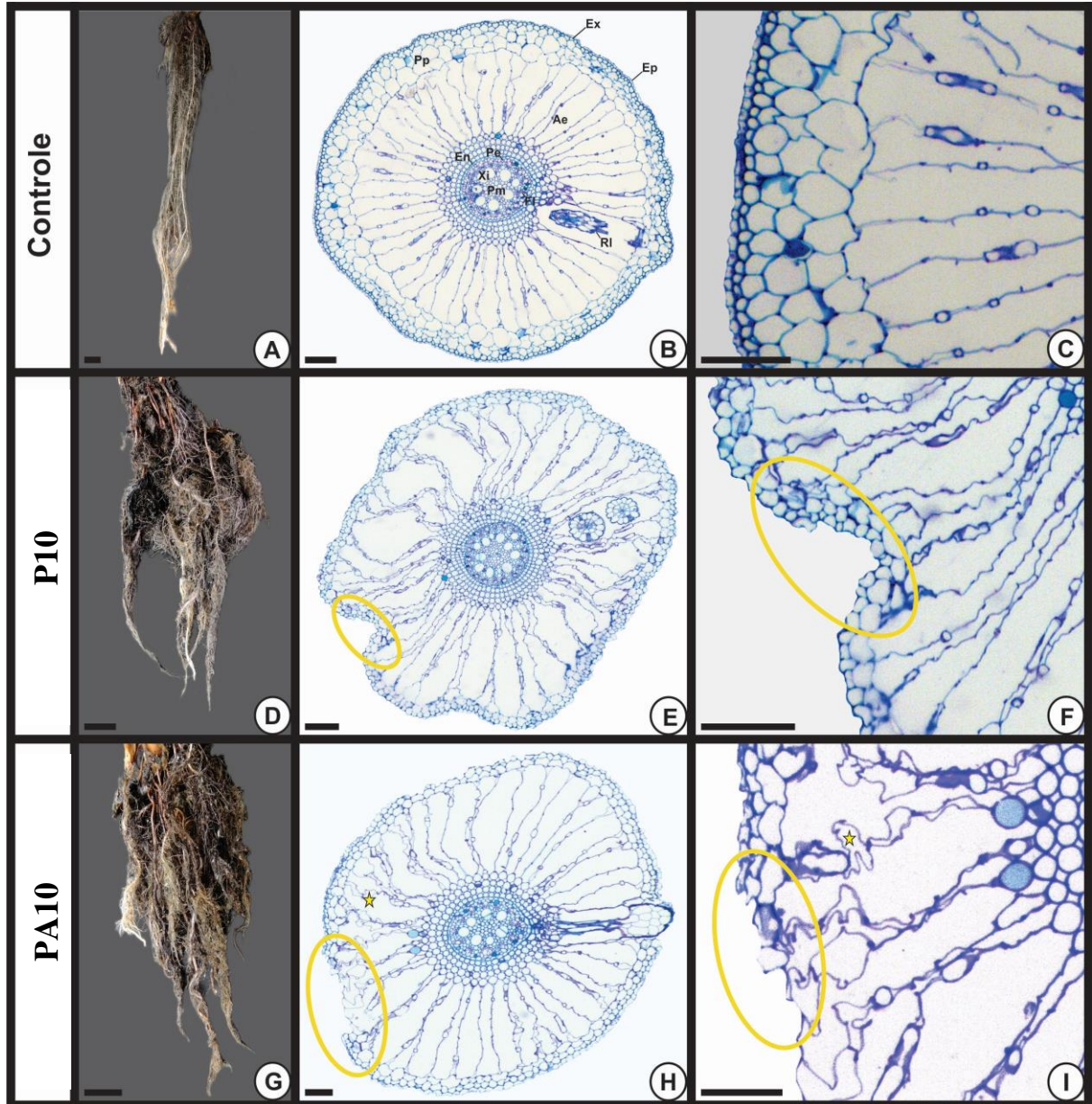


Figura 4.13 - Raiz de *Eichhornia crassipes* exposta a solução contendo fluoreto. **A, D, G.** Sintomatologia visual. **A.** Controle. **D.** P10 (TRH=10 d, sem auxina). **G.** PA10 (TRH=10 d, com auxina). **B, C, E, F, H, I.** Cortes transversais em microscopia de luz. **B, C.** Controle. **E, F.** P10 (TRH=10 d, sem auxina). **H, I.** PA10 (TRH=10 d, com auxina). **E, F.** Perda das células epidérmicas (elipse). **H, I.** Perda das células da epiderme, exoderme e parênquima de preenchimento (elipse). Células do aerênquima com formato alterado (estrela). Ep. Epiderme. Ex. Exoderme. Pp. Parênquima de preenchimento. Ae. Aerênquima. Ri. Raiz lateral. En. Endoderme. Pe. Periciclo. Fl. Floema. Xi. Xilema. Pm. Parênquima medular. Escalas: A, D, G= 2cm. B, C, E, F, H, I= 100 $\mu$ m.

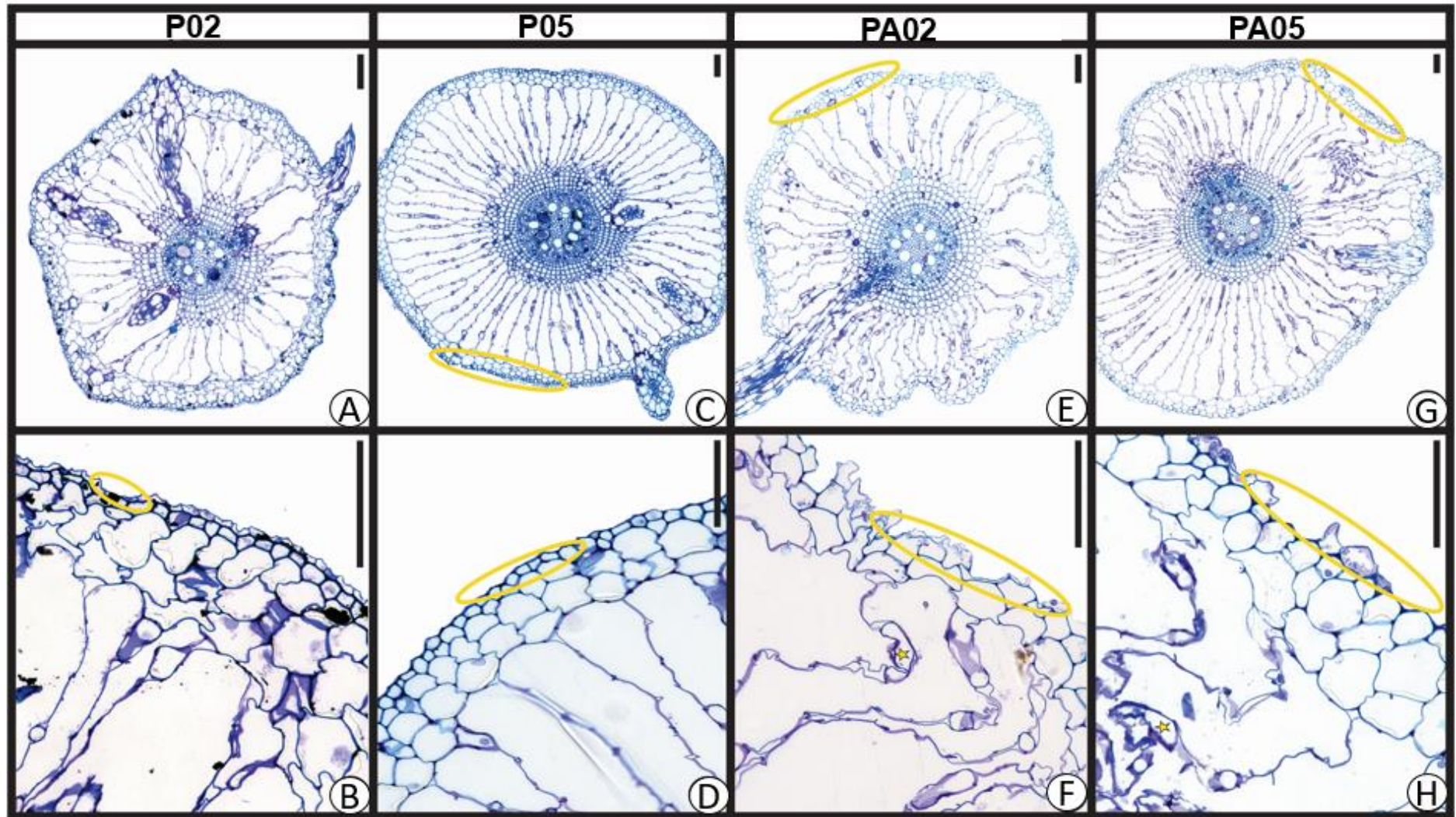


Figura 4.14 - Raiz de *Eichhornia crassipes* exposta a solução contendo fluoreto. A - H. Cortes transversais em microscopia de luz. A - H. Perda ou alteração das células epidérmicas (elipse). E - H. Células do aerênquima com formato alterado (estrela). Escalas: A - H = 100 $\mu$ m.

## 4 CONCLUSÃO

No processo de fitorremediação de fluoreto por meio de wetlands construídas, ficou claro o papel de *Eichhornia crassipes* na remoção deste contaminante, uma vez que wetlands sem a presença da planta apresentaram desempenho e vida útil inferiores.

Embora as eficiências tenham sido maiores para tempos de retenção hidráulica de 5 e 10 dias, ao se levar em consideração as cargas removidas, em termos absolutos, os tratamentos com TRH de 2 dias promoveram consideráveis remoções de fluoreto, embora tal desempenho tenha oscilado bastante. Os outros sistemas, 5 e 10 dias, evoluíram de maneira mais uniforme, sendo os de 5 dias com maiores remoções de massa de fluoreto.

As wetlands construídas plantadas com TRH igual a 5 dias (P05 e PA05) foram os mais ideais na fitorremediação de águas ricas em fluoreto uma vez que apresentaram elevadas remoções e comportamento estável, além de cumprirem o que se é exigido por lei no lançamento de efluentes contendo este contaminante ( $<10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ademais, o aporte do fitormônio auxina pode incrementar o desempenho das plantas do sistema, embora tal fenômeno necessite de mais estudos.

A adição da auxina pode ter contribuído para retardar a saída de fluoreto nos sistemas ao induzir maiores taxas de absorção de água, logo de contaminante, diminuindo as concentrações no efluente e se sobrepondo ao desempenho dos leitos não suplementados com o fitormônio. Ademais, o composto propiciou maior propagação das plantas e, assim, maior ganho de biomassa.

Os teores de fluoreto nos tecidos das plantas colocam a espécie *E. crassipes* como potencial candidata para uso em wetlands construídas de fluxo subsuperficial na fitorremediação de águas contaminadas com fluoreto. Os valores observados se enquadraram àqueles reportados para outras plantas e se sobrepuseram a um estudo com esta mesma espécie. Os fatores de translocação maiores que 1, apontaram maior acumulação de fluoreto na parte aérea das plantas.

Houve danos morfológicos e anatômicos nas plantas *E. crassipes*, resultantes dos efeitos fitotóxicos do fluoreto e do meio filtrante composto por brita. Apesar disso, as plantas se mostraram tolerantes e apresentaram bons resultados de desfluoretação.

## Referências

- AGARWAL, R.; CHAUHAN, S. S. Bioaccumulation of sodium fluoride toxicity in plant parts at different phases and its impact on crop *Hordeum vulgare* (Barley) Variety RD 2052. **International Journal of Multidisciplinary Research and Development**. v. 2, n. 11, p. 16-21, 2015
- ALI, T.; MAHMOOD, S.; KHAN, M. Y.; ASLAM, A.; HUSSAIN, M. B.; ASGHAR, H. N.; AKHTAR, M. J. Phytoremediation of Cadmium Contaminated Soil by Auxin Assisted Bacterial Inoculation. **Asian Journal of Agri Biology**, v. 1, n. 2, p. 79–84, 2013.
- ATHAPATTU, B. C. L. et al. Biochar-based constructed wetlands to treat reverse osmosis rejected concentrates in chronic kidney disease endemic areas in Sri Lanka. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 6, p. 1397–1407, 2017.
- BANERJEE, A.; ROYCHOUDHURY, A. Fluorine: a biohazardous agent for plants and phytoremediation strategies for its removal from the environment. **Biologia Plantarum**. v. 63, p. 104-112, 2019. DOI 10.32615/bp.2019.013
- BANERJEE, A.; ROYCHOUDHURY, A. Gibberellic Acid-Priming Promotes Fluoride Tolerance in a Susceptible Indica Rice Cultivar by Regulating the Antioxidant and Phytohormone Homeostasis. **Journal of Plant Growth Regulation**. v. 39, p. 1476–1487, 2020
- BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Phytoremediation of fluoride contaminated water and soil : A search for fluoride hyperaccumulators. **Journal of Agricultural Technology**, v. 8, n. 6, p. 1965–1978, 2012.
- BOUKHRIS, A.; LAFFONT-SCHWOB, I.; MEZGHANI, I.; KADRI, L. E.; PRUDENT, P.; PRICOP, A.; TATONI, T.; CHAIEB, M. Screening biological traits and fluoride contents of native vegetations in arid environments to select efficiently fluoride-tolerant native plant species for in-situ phytoremediation. **Chemosphere**, v. 119, p. 217-223, 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de Consolidação nº5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil. Brasília, 3 out. 2017
- BULAK, P.; WALKIEWICZ, A.; BRZEZIŃSKA, M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction. **Biologia Plantarum**, v. 58, n. 1, p. 1–8, 2014.
- BURGOS, V.; ARAYA, F.; REYES-CONTRERAS, C.; VERA, I.; VIDAL, G. Performance of ornamental plants in mesocosm subsurface constructed wetlands under different organic sewage loading. **Ecological Engineering**. v. 99, p. 246-255, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.058>

CABELLO-CONEJO, M. I.; CENTOFANTI, T.; KIDD, P. S.; PRIETO-FERNÁNDEZ, A.; CHANEY, R. L. Evaluation of plant growth regulators to increase nickel phytoextraction by *Alyssum* species. **International Journal of Phytoremediation**, v. 15, p. 365–375, 2013.

CAMARENA-RANGEL, N.; VELÁZQUEZ, A. N. R.; SANTOS-DÍAZ, M. DEL S. Fluoride bioaccumulation by hydroponic cultures of camellia (*Camellia japonica* spp.) and sugar cane (*Saccharum officinarum* spp.). *Chemosphere*, v. 136, p. 56–62, 2015.

CAO, F.; LIAN, C.; YU, J.; YANG, H.; LIN, S. Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. **Bioresource Technology**, v. 276, p. 211-218, 2019.

CASSINA, L.; TASSI, E.; PEDRON, F.; PETRUZZELLI, G.; AMBROSINI, P.; BARBAFIERI, M. Using a plant hormone and a thioligand to improve phytoremediation of Hg-contaminated soil from a petrochemical plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 36–42, 2012.

CASTILLO-VALENZUELA, J.; MARTINEZ-GUERRA, E.; GUDE, V. G. Wetlands for Wastewater Treatment. *Water Environment Research*, v. 89, n. 10, p. 1063-1205, 2017

CHAKRABARTI, S.; PATRA, P. K.; MONDAL, B. Uptake of fluoride by two paddy (*Oryza sativa* L.) varieties treated with fluoride-contaminated water. **Paddy and Water Environment**, v. 11, p. 619-623, 2013

DAVIES, P.J. *Plant hormones: biosynthesis, signal transduction, action*. 3.ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 750p

DU, R. J.; HE, E. K.; TANG, Y. T.; HU, P. J.; YING, R. R.; MOREL, J. L.; QIU, R. L. How Phytohormone IAA and Chelator EDTA Affect Lead Uptake by Zn/Cd Hyperaccumulator *Picris Divaricata*. **International Journal of Phytoremediation**, v. 13, n. 10, p. 1024-1036, 2011.

EKAMPARAM, A. S. S.; SINGH, A. Transformation of calcite to fluorapatite at room temperature: Impact of initial phosphate and fluoride levels. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 288, p. 16–35, 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.039>

ELOBEID, M.; POLLE, A. Interference of heavy metal toxicity with auxin physiology. In: GUPTA D., SANDALIO L. (eds) *Metal Toxicity in Plants: Perception, Signaling and Remediation*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2012. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-22081-4\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22081-4_12)

FAROOQ, H.; ASGHAR, H. N.; KHAN, M. Y.; SALEEM, M.; ZAHIR, Z. A.; Auxin-mediated growth of rice in cadmium-contaminated soil. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 39, n. 2, p. 272–276, 2015.

FÄSSLER, E.; EVANGELOU, M. W.; ROBINSON, B. H.; SCHULIN, R. Effects of indole-3-acetic acid (IAA) on sunflower growth and heavy metal uptake in combination with ethylene diamine disuccinic acid (EDDS). **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 901–907, 2010.

FINET, C.; JAILLAIS, Y. AUXOLOGY: When auxin meets plant evo-devo. **Developmental Biology**. v. 369, p. 19–31, 2012

GADI, B. R.; KUMAR, R.; GOSWAMI, B.; RANKAWAR, R.; RAO, S. R. Recent Developments in Understanding Fluoride Accumulation, Toxicity, and Tolerance Mechanisms in Plants: an Overview. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**. 2020. DOI <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00354-3>

GAO, H.; ZHANG, Z.; WAN, X. Influences of charcoal and bamboo charcoal amendment on soil-fluoride fractions and bioaccumulation of fluoride in tea plants. **Environmental Geochemistry and Health**. v. 34, n. 5, p 551–562, Oct 2012

GESSNER, T. P.; KADLEC, R. H.; REAVES, R. P. Wetland remediation of cyanide and hydrocarbons. **Ecological Engineering**, v. 25, p. 457–469, 2005.

GERRITS, P.O., 1964. The Application of Glycol Methacrylate Histotechnology: Some Ground Principles. Leica GmbH, Germany.

HADAD, H. R.; MAINE, M. A.; MUFARREGE, M. M.; DEL SASTRE, M. V.; DI LUCA, G. A. Bioaccumulation kinetics and toxic effects of Cr, Ni and Zn on *Eichhornia crassipes*. **Journal of Hazardous Materials**. v. 190, n. 1–3, p. 1016–22, 2011

HONG BD, JOO RN, LEE KS, LEE DS, RHIE JH, MIN SW, SONG SG, CHUNG DY. Fluoride in soil and plant. **Korean Journal of Agricultural Science**. v. 43, p. 522-536, 2016

HUANG, Xiao-Dong et al. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental pollution*, v. 130, n. 3, p. 465-476, 2004

JHA, S. K.; NAYAK, A. K.; SHARMA, Y. K. Fluoride toxicity effects in onion (*Allium cepa* L.) grown in contaminated soils. *Chemosphere*. v. 76, p. 353–356, 2009

JHA, S. K.; NAYAK, A. K.; SHARMA, Y. K. Response of spinach (*Spinacea oleracea*) to the added fluoride in an alkaline soil. *Food and Chemical Toxicology*, v. 46, p. 2968–2971, 2008.

JOHANSEN, D. A., 1940. Plant microtechnique. New York: McGraw-Hill Book Co. Inc., 423p.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. Treatment wetlands. 2a ed. Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton, FL. 366 p. 2009

KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. Biosorption of fluoride by water lettuce (*Pistia stratiotes*) from contaminated water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 15, n. 4, p. 801–810, 2018.

- KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. Removal of fluoride contamination in water by three aquatic plants. **International Journal of Phytoremediation**. v. 18, n. 3, p. 222-227, 2016.
- KAUR, R.; YADAV, P.; KOHLI, S. K.; KUMAR, V.; BAKSHI, P.; MIR, B. A.; THUKRAL, A. K.; BHARDWAJ, R. Emerging trends and tools in transgenic plant technology for phytoremediation of toxic metals and metalloids. *In*: PRASSAD, M. N. V. **Transgenic Plant Technology for Remediation of Toxic Metals and Metalloids**. Elsevier, 2019, p. 63-88, ISBN 978-0-12-814389-6.
- KHAN, A. L.; WAQAS, M.; HUSSAIN, J.; AL-HARRASI, A.; HAMAYUN, M.; LEE, I. J. Phytohormones enabled endophytic fungal symbiosis improve aluminum phytoextraction in tolerant *Solanum lycopersicum*: An example of *Penicillium janthinellum* LK5 and comparison with exogenous GA3. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 70–78, 2015.
- KHANDARE, R. V.; DESAI, S. B.; BHUJBAL, S. S.; WATHARKAR, A. D.; BIRADAR, S. P.; PAWAR, P.; GOVINDWAR, A. P. Phytoremediation of fluoride with garden ornamentals *Nerium oleander*, *Portulaca oleracea*, and *Pogonatherum crinitum*. **Environmental Science and Pollution Research**, 2017. DOI 10.1007/s11356-017-8424-8
- KIM, K. R.; OWENS, G. Potential for enhanced phytoremediation of landfills using biosolids - a review. **Journal of Environmental Management**. v. 91, p. 791-797, 2010
- KOSTYSHIN, S. S.; PEREPELITSA, O. O.; SMETANYUK, O. I. Peculiarities of Fluoride Accumulation in the Plants of Meadow Biotopes of Northern Bukovyna. **Contemporary Problems of Ecology**. v. 4, n. 6, p. 621–625, 2011.
- KRÖGER, R.; MOORE, M.; LOCKE, M. A.; CULUMM, R. F.; STEINRIEDE JR, R. W.; TESTA, S.; BRYANT, C. T.; COOPER, C. M. Evaluating the influence of wetland vegetation on chemical residence time in Mississippi Delta drainage ditches. **Agricultural Water Management**, v. 96, p. 1175–1179, 2009.
- KURZBAUM, E., KIRZHNER, F.; ARMON, R. Improvement of water quality using constructed wetland systems. *Rev Environ Health*. v. 27, n. 1, p. 59-64, 2012
- LANGERGRABER, G.; DOTRO, G.; NIVALA, J.; RIZZO, A.; STEIN, O. R. **Wetland Technology. Practical Information on the Design and Application of Treatment Wetlands**. Scientific and Technical Report No. 27. IWA Publishing, London, UK. 190 p. 2019.
- LAZAREVA, O.; PICHLER, T. Long-term performance of a constructed wetland / filter basin system treating wastewater, Central Florida. *Chemical Geology*, v. 269, n. 1–2, p. 137–152, 2010.
- LEE, C. Y.; LEE, C. C., LEE, F. Y.; TSENG, S. K.; LIAO, C. J. Performance of subsurface flow constructed wetland taking pretreated swine effluent under heavy loads. **Bioresour Technol**. v. 92, p. 173-179, 2004. DOI: 10.1016/j.biortech.2003.08.012
- LI, J. et al. Removal of fluoride and arsenic by pilot vertical-flow constructed wetlands using soil and coal cinder as substrate. *Water Science and Technology*, v. 70, n. 4, p. 620–627, 2014.

- LIMA, M. X.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; BORGES, A. C.; FILIPPE, T. C.; AZEVEDO, J. C. R.; NAGALLI, A. Performance of different substrates in constructed wetlands planted with *E. crassipes* treating low-strength sewage under subtropical conditions. **Science of the Total Environment**. v. 630, p. 1365-1373, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.342>
- LIN, S.; HUANG, W.; YANG, H.; SUN, S.; YU, J. Recycling application of waste long-root *Eichhornia crassipes* in the heavy metal removal using oxidized biochar derived as adsorbents. **Bioresource Technology**. v. 314, 123749, 2020.
- LIN, Y. L.; LI, B. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products by *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*. **J Taiwan Inst Chem Eng**. v. 58, p. 318–323, 2016.
- MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S.S.; BORGES, A.C.; MATOS, M.P. Influência da taxa de carga orgânica no desempenho de sistemas alagados construídos cultivados com forrageiras. **Eng. Sanit. Ambient.** [online], v.15, n.1, 2010
- MATOS, A. T.; MATOS, M. P. Disposição de águas residuárias no solo e em sistemas alagados construídos. Viçosa, MG: Ed. UFV, 317 p.:il., 2017
- MELLO, D.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; FREIRE, F. B.; BORGES, A. C.; LIMA, M. X. MARCELINO, G. R. Nutrient and organic matter removal from low strength sewage treated with constructed wetlands. **Environmental Technology**. v. 40, n. 1, p. 11-18, 2017. DOI: 10.1080/09593330.2017.1377291
- METCALF & EDDY Inc., TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; TSUCHIHASHI, R.; STENSEL, H. D. Wastewater engineering: Treatment and resource recovery (5th ed.). McGraw-Hill Professional, 2013.
- MILANI, M.; MARZO, A.; TOSCANO, A.; CONSOLI, S.; CIRELLI, G. L.; VENTURA, D.; BARBAGALLO, S. Evapotranspiration from horizontal subsurface flow constructed wetlands planted with different perennial plant species. **Water**. v. 11, 2159, 2019. DOI: 10.3390/w11102159
- O'BRIEN, T.P.; MCCULLY, M. E., 1981. The study of plant structure principles and select methods. Melbourne, Termarcarphi Pty.
- OCHOA-HERRERA, V.; BANIHANI, Q.; LEÓN, G.; KHATRI, C. Toxicity of fluoride to microorganisms in biological wastewater treatment systems. **Water Research**, v. 43, n. 13, p. 3177–3186, 2009.
- ORDIN, L.; GARBER, M. J.; SKOE, B. P.; ROLLÉ, G. Role of auxin in growth of inhibitor-treated oat coleoptile tissue. **Physiologia Plantarum**, v. 19, p. 937-945, 1966.
- PAPAEVANGELOU, V. A.; GIKAS, G. D.; TSIHRINTZIS, V. A. Chromium removal from wastewater using HSF and VF pilot-scale constructed wetlands : Overall performance , and fate and distribution of this element within the wetland environment. **Chemosphere**, v. 168, p. 716–730, 2017.

PATIL, S. R.; SUTAR, S. S.; JADHAV, J. P. Sorption of crystal violet from aqueous solution using live roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic, isotherm, phyto and cyto-genotoxicity studies. **Environmental Technology & Innovation**. v. 18, 100648, 2020.

PIETERSE, A. H.; ROORDA, F. A.; VERHAGEN, L. Ten-fold enhancement of 2,4-D effect on water hyacinth by addition of gibberellic acid. **Experientia**. v. 36, p. 650-651, 1979

QIN, H.; ZHANG, Z.; LIU, M.; LIU, H.; WANG, Y.; WEN, X.; ZHANG, Y.; YAN, S. Site test of phytoremediation of an open pond contaminated with domestic sewage using water hyacinth and water lettuce. **Ecological Engineering**. v. 95, p. 753–762, 2016.

RAO, D. N.; PAL, D. Effect of fluoride pollution on the organic matter content of soil. *Plant and soil*, v. 49, n. 3, p. 653–656, 1978.

RIBEIRO, V. H. V.; ALENCAR, B. T. B.; SANTOS, N. M. C.; COSTA, V. A. M.; SANTOS, J. B.; FRANCINO, D. M. T.; SOUZA, M. F.; SILVA, D. V. Sensitivity of the macrophytes *Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes* to hexazinone and dissipation of this pesticide in aquatic ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 168, p. 177-183, 2019.

RIZZU, M.; TANDA, A.; CAPPAL, C.; ROGGERO, P. P.; SEDDAIU. Impacts of soil and water fluoride contamination on the safety and productivity of food and feed crops: A systematic review. **Science of the Total Environment**. v. 787, 147650, 2021

RUAN, J.; MA, L.; SHI, Y.; HAN, W. The Impact of pH and Calcium on the Uptake of Fluoride by Tea Plants (*Camellia sinensis* L.). *Annals of Botany*, v. 93, p. 97–105, 2004.

SAEED, T.; SUN, G. A comprehensive review on nutrients and organics removal from different wastewaters employing subsurface flow constructed wetlands. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 47, n. 4, p. 203–288, 2017.

SAINI, P.; KHAN, S.; BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. Organ-wise accumulation of fluoride in *Prosopis juliflora* and its potential for phytoremediation of fluoride contaminated soil. **Chemosphere**, v. 89, n. 5, p. 633–635, 2012

SALEH, H. M. Water hyacinth for phytoremediation of radioactive waste simulate contaminated with cesium and cobalt radionuclides. **Nuclear Engineering and Design**. v. 242, p. 425–432, 2012.

SANI, D.; MORICONI, G.; FAVA, G.; CORINALDESI, V. Leaching and mechanical behaviour of concrete manufactured with recycled aggregates. **Waste Management**. v. 25, p. 177-182, 2005

SANTOS-DIAZ, M. DEL S.; ZAMORA-PEDRAZA, C. Fluoride Removal from Water by Plant Species that are Tolerant and Highly Tolerant to Hydrogen Fluoride. **Fluoride**, v. 43, n. 2, p. 150–156, 2010.

SARWAR, N.; IMRAN, M.; SHAHEEN, M. R.; ISHAQUE, W.; KAMRAN, M. A.; MATLOOB, A.; REHIM, A.; HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated

with heavy metals: Modifications and future perspectives. **Chemosphere**. v. 171, p. 710-721, 2017.

SCHOLZ, M.; LEE, B. H. Constructed wetlands: A review. *International Journal of Environmental Studies*, v. 62, n. 4, p. 421–447, 2005

SHAO, J.; JIA, W.; ZHANG, X.; RAO, S.; LIU, Y.; TANG, X.; XIONG, G.; ZHANG, Y.; SHAN, Q. Study of hexavalent chromium induced physiological alterations in *Eichhornia crassipes* by LP-TXRF. **Microchemical Journal**. v. 147, p. 564-570, 2019.

SINGH, G.; KUMARI, B.; SINAM, G.; KRITI; KUMAR, N.; MALLICK, S. Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective - a review. *Environmental Pollution*. v. 239, p. 95-108, 2018

SINGH, V.; GUPTA, M. K.; RAJWANSHI, P.; MISHRA, S.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, R.; SRIVASTAVA, M. M.; PRAKASH, S.; DASS, S. Plant uptake of fluoride in irrigation water by Ladyfinger (*Abelmoschus esculentus*). **Food and Chemical Toxicology**. v. 33, n. 5, p. 399-402, 1995

SINHA, S.; PANDEY, K.; MOHAN, D.; SINGH, K. P. Removal of Fluoride from Aqueous Solutions by *Eichhornia crassipes* Biomass and Its Carbonized Form. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2003, 42, 6911-6918

SINHA, S.; SAXENA, R.; SINGH, S. Fluoride Removal from Water by *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle and Its Toxic Effects. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, v. 65, n. 5, p. 683–690, 2000.

STEVENS, D. P.; MCLAUGHLIN, M. J.; ALSTON, A. M. Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*. **Plant and Soil**. v. 200, p. 119-129, 1998

SUNDARAVADIVEL, M.; VIGNESWARAN, S. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 31, n. 4, 2010

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Plant Physiology*. 5th edition. Sinauer Associates, Sunderland, MA. 782 p. il.: 2010

TANGAHU, B. V. et al. A Review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2011, 2011.

TEALE, W. D.; PAPONOV, I. A.; PALME, K. Auxin in action: signalling, transport and the control of plant growth and development. **Nature Reviews**, v. 7, n. November, p. 847–859, 2006

THAKUR, L. S.; VARMA, A. K.; GOYAL, H.; SIRCAR, D.; MONDAL, P. Simultaneous removal of arsenic, fluoride, and manganese from synthetic wastewater by *Vetiveria zizanioides*. **Environmental Science and Pollution Research**. 2021. DOI <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13898-3>

TRINDADE, C. R. T.; PEREIRA, S. A.; ALBERTONI, E. F.; PALMA-SILVA, C. Caracterização e importância das macrófitas aquáticas com ênfase nos ambientes límnicos do *Campus Carreiros* - FURG, Rio Grande, RS. **Cadernos de Ecologia Aquática**. v. 5, n. 2, p. 1-22, 2010.

VYMAZAL, J. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Water*, v. 2, p. 530–549, 2010.

VON SPERLING, M.; SEZERINO, P. H. Dimensionamento de wetlands construídos no Brasil. Documento de consenso entre pesquisadores e praticantes. *Boletim Wetlands Brasil*, Edição Especial, dezembro/2018. 65 p. ISSN 2359-0548. Disponível em: <<http://gesad.ufsc.br/boletins/>>.

WEIJERS, D.; NEMHAUSER, J.; YANG, Z. Auxin: small molecule, big impact. **Journal of Experimental Botany**, p. 133–136, 2018

WEINSTEIN, L. H.; DAVISON, A. W. Native plant species suitable as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride. **Environmental Pollution**. v. 125, p. 3-11, 2003

ZAVODA, J. et al. Uptake, selectivity, and inhibition of hydroponic treatment of contaminants. *Journal of Environmental Engineering*, v. 127, n. 6, p. 502-508, 2001

ZHANG, S.; ZHAO, T.; WANG, J.; QU, X.; CHEN, W.; HAN, Y. Determination of Fluorine, Chlorine and Bromine in Household Products by means of Oxygen Bomb Combustion and Ion Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*. v. 51, p. 65–69, 2013

ZHOU, Q.; SUN, T. Effects of Chromium (vi) on extractability and plant uptake of fluorine in agricultural soils of Zhejiang Province, China. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 133, p. 145–160, 2002.

ZOUARI, M.; AHMED, C. B.; FOURATI, R.; DELMAIL, D.; ROUINA, B. B.; LABROUSSE, P.; ABDALLAH, F. B. Soil fluoride spiking effects on olive trees (*Olea europaea* L. cv. Chemlali). **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 108, Oct, p. 78-83, 2014. DOI 10.1016/j.ecoenv.2014.06.022

ZURITA, F. et al. Preliminary study on the potential of arsenic removal by subsurface flow constructed mesocosms. *Ecological Engineering*, v. 47, p. 101–104, 2012.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÃO E SUGESTÕES

#### 1 CONCLUSÃO GERAL

A exposição humana a águas com elevadas concentrações de fluoreto é um grave problema de saúde pública em várias regiões do mundo. As técnicas tradicionais, embora consolidadas, não alcançam ampla cobertura em razão de serem complexas e de alto custo. Dessa forma, buscam-se métodos menos onerosos e com potencial de aplicação em comunidades periurbanas, como por exemplo a fitorremediação.

Os estudos acerca da fitorremediação de águas contaminadas com fluoreto, observados em bases de dados, podem ser considerados ainda limitados em relação à quantidade, embora tal quantitativo tenha aumentado durante a última década e esteja apontando, assim, tendência de crescimento para os próximos anos. Buscam-se nestas pesquisas, principalmente, espécies tolerantes e acumuladoras, bem como os efeitos fitotóxicos promovidos pelo fluoreto na sanidade das plantas e os parâmetros físico-químicos do meio que favorecem a fitorremediação.

A espécie *Eichhornia crassipes* apresentou bom desempenho para acumular ânions fluoreto em solução, sendo assim uma potencial candidata a processos de fitorremediação deste contaminante. A absorção foi intensa em até 6 dias nos estudos hidropônicos em microcosmo e aumentou com a elevação da concentração inicial de fluoreto. A presença de fósforo contribuiu para maiores taxas de desfluoretação, sendo este elemento importante tanto para nutrição e bom desenvolvimento das plantas, quanto para a precipitação de íons fluoreto da solução.

A utilização de fitormônios para amplificar o potencial de acumulação das plantas e sua resistência aos efeitos fitotóxicos de contaminantes vem surgindo no meio científico, especialmente para metais. No presente estudo, a aplicação de giberelina ( $GA_3$ ) em *E. crassipes* para fitorremediação de água enriquecida com fluoreto não mostrou efeito significativo dentro do intervalo testado, ao passo que a suplementação de auxina em concentrações entre 1,4 a 3  $\mu M$  promoveu maiores remoções do ânion.

Em ambos os estudos de micro e mesocosmo, *E. crassipes* acumulou maiores quantidades de fluoreto na parte aérea. Sendo assim, o fator de translocação desta espécie

apresentou valores maiores que 1. Houve danos morfológicos e anatômicos nas plantas, resultantes dos efeitos fitotóxicos do fluoreto e, nos estudos em wetlands construídas, do meio filtrante composto por brita. Apesar disso, as plantas se mostraram tolerantes e apresentaram bons resultados de desfluoretação

As wetlands construídas plantadas com *E. crassipes* e com TRH de 5 dias apresentaram o melhor desempenho na fitorremediação de águas ricas em fluoreto, aliando elevadas remoções de carga, redução na concentração inicial e comportamento estável. Ademais, o aporte do fitormônio auxina pode incrementar o desempenho das plantas do sistema, embora tal fenômeno necessite de mais estudos.

## 2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas observações realizadas nesta pesquisa, as seguintes sugestões para trabalhos futuros são propostas:

- Expandir-se o intervalo para concentração inicial de fluoreto com o objetivo de se buscar a concentração para a qual não haja mais incrementos na absorção de fluoreto por *E. crassipes* em razão dos efeitos fitotóxicos deste ânion sobre a planta.
- Estudar-se outros valores para adição exógena de giberelina com o objetivo de se buscar a concentração para a qual haja efeito significativo na acumulação de fluoreto por *E. crassipes*.
- Avaliar-se a fitorremediação de águas contaminadas com fluoreto por meio de wetlands construídas em nível de macrocosmo, sob condições naturais, por um período maior e com efluentes reais.
- Investigar-se estratégias de potencializar o desempenho do meio filtrante de wetlands construídas tratando águas com fluoreto e outros contaminantes não degradáveis (e.g. metais), como a utilização de materiais com maior potencial sortivo ou a combinação de materiais (e.g. areia, areia e biocarvão, solo e cinzas).
- Testar-se outras configurações de wetlands construídas para desfluoretação de águas e águas residuárias, avaliando, por exemplo, a influência do potencial de oxirredução do meio na remoção de ânions fluoreto.
- Buscar-se alternativas de destinação e reaproveitamento da biomassa produzida em wetlands construídas tratando águas com fluoreto.

- Avaliar-se a viabilidade de implementação de wetlands construídas para desfluoretação de águas e águas residuárias e comparar com técnicas consolidadas.

## APÊNDICE A

Vazões ( $L d^{-1}$ ) de entrada ( $Q_e$ ) e saída ( $Q_s$ ) das wetlands construídas e a diferença entre elas ( $Q_e-Q_s$ ) representando a evapotranspiração.

Dia	P02			P05			P10			PA02			PA05			PA10			NP02			NP05			NP10				
	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$	$Q_e-Q_s$	$Q_e$	$Q_s$
1	44,6	40,3	4,3	20,2	16,6	3,6	8,6	0,7	7,9	43,2	38,9	4,3	18,0	16,6	1,4	10,8	7,2	3,6	38,9	25,9	13,0	19,4	13,7	5,8	10,8	5,8	5,0		
2	46,1	38,9	7,2	19,4	15,8	3,6	10,8	6,5	4,3	37,4	27,4	10,1	18,0	14,4	3,6	10,8	7,2	3,6	40,3	21,6	18,7	19,4	13,0	6,5	10,8	4,3	6,5		
3	47,5	38,9	8,6	19,4	13,0	6,5	10,8	6,5	4,3	50,4	47,5	2,9	18,0	13,0	5,0	10,1	5,0	5,0	50,4	30,2	20,2	18,7	13,0	5,8	10,1	5,0	5,0		
4	47,5	40,3	7,2	19,4	10,8	8,6	10,8	0,0	10,8	50,4	44,6	5,8	18,0	15,8	2,2	10,1	0,0	10,1	50,4	32,4	18,0	18,7	10,1	8,6	10,1	0,0	10,1		
5	54,7	44,6	10,1	19,4	14,4	5,0	10,8	6,5	4,3	54,7	47,5	7,2	18,0	15,1	2,9	10,1	5,8	4,3	50,4	36,7	13,7	18,7	11,5	7,2	10,1	5,0	5,0		
6	53,3	44,6	8,6	19,4	18,7	0,7	10,8	10,1	0,7	53,3	44,6	8,6	18,0	17,3	0,7	10,8	10,1	0,7	50,4	42,5	7,9	18,7	17,3	1,4	10,1	8,6	1,4		
7	46,1	42,5	3,6	19,4	15,1	4,3	10,8	8,6	2,2	50,4	44,6	5,8	18,0	15,8	2,2	10,8	7,9	2,9	46,8	44,6	2,2	18,7	15,8	2,9	12,2	10,8	1,4		
8	43,2	29,5	13,7	21,6	11,5	10,1	13,7	7,9	5,8	13,7	11,5	2,2	20,2	15,1	5,0	12,2	10,1	2,2	49,0	36,0	13,0	20,9	18,0	2,9	12,2	10,1	2,2		
9	46,1	41,8	4,3	21,6	15,1	6,5	13,7	7,2	6,5	54,7	49,0	5,8	20,2	13,7	6,5	12,2	9,4	2,9	49,0	40,3	8,6	20,9	15,1	5,8	12,2	7,9	4,3		
10	46,1	33,1	13,0	19,4	9,4	10,1	10,1	1,4	8,6	47,5	28,8	18,7	18,0	12,2	5,8	10,8	5,0	5,8	36,0	24,5	11,5	18,0	11,5	6,5	11,5	5,0	6,5		
11	43,2	24,5	18,7	19,4	14,4	5,0	10,1	0,0	10,1	50,4	44,6	5,8	18,0	13,0	5,0	10,8	7,9	2,9	43,2	32,4	10,8	18,0	13,0	5,0	11,5	5,0	6,5		
12	47,5	40,3	7,2	19,4	15,8	3,6	10,1	8,6	1,4	47,5	43,2	4,3	18,0	13,7	4,3	10,8	7,9	2,9	49,0	36,0	13,0	18,0	14,4	3,6	11,5	9,4	2,2		
13	44,6	28,8	15,8	19,4	12,2	7,2	11,5	3,6	7,9	46,1	40,3	5,8	18,0	10,8	7,2	10,8	7,9	2,9	43,2	33,1	10,1	18,0	13,0	5,0	11,5	10,1	1,4		
14	44,6	31,9	12,7	19,4	9,8	9,6	11,5	3,1	8,4	46,1	32,2	13,9	18,0	11,9	6,1	10,8	4,6	6,2	43,2	32,4	10,8	18,0	13,3	4,7	11,5	8,6	2,9		
15	47,5	40,3	7,2	19,4	9,4	10,1	11,5	2,2	9,4	51,8	44,6	7,2	18,0	10,8	7,2	10,8	0,7	10,1	49,0	38,9	10,1	18,0	11,5	6,5	11,5	7,9	3,6		
16	47,5	34,0	13,6	19,4	11,3	8,2	11,5	4,8	6,7	51,8	35,4	16,4	18,0	12,2	5,8	10,8	6,8	4,0	49,0	30,2	18,7	18,0	16,8	1,2	11,5	9,6	1,9		
17	49,0	41,8	7,2	19,4	7,9	11,5	11,5	2,9	8,6	53,3	46,1	7,2	18,0	11,5	6,5	10,8	2,2	8,6	53,3	41,8	11,5	18,0	13,0	5,0	11,5	7,2	4,3		
18	49,0	35,5	13,5	19,4	8,5	10,9	11,5	3,0	8,5	53,3	33,8	19,4	18,0	9,6	8,4	10,8	3,8	7,0	53,3	30,6	22,7	18,0	16,1	1,9	11,5	8,3	3,2		
19	50,4	44,6	5,8	19,4	15,1	4,3	11,5	7,6	3,9	50,4	37,4	13,0	18,0	14,4	3,6	10,8	2,0	8,8	50,4	44,6	5,8	18,0	15,1	2,9	11,5	8,6	2,9		
20	50,4	30,6	19,8	19,4	6,8	12,6	11,5	1,3	10,2	50,4	22,6	27,8	18,0	10,0	8,0	10,8	1,8	9,0	50,4	17,3	33,1	18,0	13,4	4,6	11,5	2,4	9,1		
21	47,5	38,9	8,6	19,4	10,8	8,6	11,5	6,5	5,0	50,4	40,3	10,1	18,0	12,2	5,8	10,8	2,9	7,9	53,3	40,3	13,0	18,7	17,3	1,4	11,5	7,9	3,6		
22	47,5	20,0	27,5	19,4	9,8	9,6	11,5	4,0	7,6	50,4	27,1	23,3	18,0	13,1	4,9	10,8	5,0	5,8	53,3	29,6	23,6	18,0	16,6	1,4	11,5	7,2	4,3		
23	46,1	38,9	7,2	19,4	13,0	6,5	11,5	0,0	11,5	46,1	41,8	4,3	18,0	13,0	5,0	10,8	1,4	9,4	51,8	44,6	7,2	18,0	14,4	3,6	11,5	0,0	11,5		

