

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA E FOLHA DE *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.BJaline R. Ribeiro^a, Sergio Siqueira^a, Cleber G. Novaes^{b,*} e João H. Santos Neto^b^aDepartamento de Ciências Biológicas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 45206-190 Jequié – BA, Brasil^bDepartamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 45206-190 Jequié – BA, Brasil

Recebido em 13/10/2015; aceito em 14/01/2016; publicado na web em 12/04/2016

DETERMINATION OF METALS IN WATER AND LEAF OF *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B. The aim of this research was to determine the concentrations of calcium, iron, manganese, zinc, potassium and sodium in the water and leaves of *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B species collected between the cities of Ilhéus and Itacaré, Bahia, Brazil and verify if the metals found in the water can be absorbed by the leaves. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and flame photometry were used for the determination of metals. pH measurements, dissolved oxygen and water temperature were also made. The results obtained were used in an exploratory analysis. Principal component analysis (PCA) showed clearly the distinct formation of two clusters and the correlation analysis indicated that the leaves of *A. blanchetiana* seem to absorb iron, calcium, manganese and zinc from the water tank.

Keywords: Bromeliaceae; *Aechmea blanchetiana*; metals; water and leaves.

INTRODUÇÃO

A *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B é uma espécie da família Bromeliaceae Juss., um importante táxon vegetal, com 58 gêneros e 3.172 espécies.¹ O embricamento das folhas em forma de roseta, e muitas espécies, forma um reservatório (fitotelma) onde se acumula água e nutrientes, por isso essas bromélias são conhecidas como bromélias-tanque. Este microhabitat é utilizado como abrigo e para reprodução por diversos organismos, como algas, bactérias, anfíbios, répteis e insetos, sendo inclusive o único ambiente onde algumas espécies podem sobreviver.² Esses organismos deixam restos de suas atividades metabólicas no reservatório, tornando-o um local rico em nutrientes e um importante microhabitat nos ecossistemas dos quais fazem parte.³

Na família Bromeliaceae a captação de nutrientes também ocorre pelos tricomas foliares, especialmente as bromélias epífitas, que utilizam essas estruturas como única forma de obtenção de água e nutrientes.⁴ Estes tricomas acabam absorvendo também poluentes atmosféricos e, por isso, são muito úteis para o biomonitoramento de contaminação atmosférica.^{5,6} Essa característica faz com que esses organismos sejam bastante utilizados como uma ferramenta efetiva e de baixo custo para a avaliação da deposição de elementos traço.^{7,8}

Zampieri *et al.* avaliaram a absorção e translocação de Ca, Co, Fe, K e Zn em *Aechmea blanchetiana* com plantas cultivadas *in vitro* em meios de cultivo contendo diferentes concentrações de Zn. A espécie apresentou tolerância a altos níveis do metal, possibilitando a utilização no biomonitoramento de áreas contaminadas por Zn.⁹ Giampaoli *et al.* estudaram o crescimento e desenvolvimento de *Aechmea blanchetiana* com plantas *in vitro* na presença de Cu e Zn. Acúmulo significante ocorreu para os dois elementos, caracterizando a espécie como capaz de bioacumular esses metais.¹⁰ Além de absorver água e nutrientes, alguns autores citam as bromélias como fontes de criadouros de *Aedes aegypti*.^{11,12}

O uso de organismos vivos na caracterização ambiental tem sido cada vez mais frequente, uma vez que estes auxiliam no mapeamento espacial e temporal da poluição atmosférica e das oscilações naturais ocorridas nos ecossistemas.^{13,14} Isto só é possível porque as espécies evoluíram e se adaptaram dentro de um sistema no qual encontrou condições favoráveis ao seu desenvolvimento.¹⁵

Algumas espécies químicas normalmente são importantes para os processos biológicos, mas o caráter essencial ou toxicológico está relacionado com a concentração destas espécies.¹⁶ Doses mais altas que a capacidade de assimilação dos organismos têm efeito tóxico, assim como níveis abaixo do necessário podem comprometer alguns processos fisiológicos da planta.¹⁷ O elemento cobre, por exemplo, se estiver presente em baixas concentrações na planta, pode levá-la a apresentar alterações genéticas e morfológicas, já o excesso pode impedir o transporte de elétrons na fotossíntese, inibindo seu crescimento.¹⁸ Certos elementos, como o As, Cd e Pb, não apresentam função biológica e merecem atenção pois são capazes de substituir elementos essenciais em macromoléculas e enzimas, proporcionando alta toxicidade mesmo em concentrações pequenas.^{19,20}

O conhecimento da concentração de elementos-traço em águas e folhas de bromélias tanque torna-se especialmente importante. Além dessas plantas terem sido apontadas como acumuladoras de poluentes atmosféricos, a água acumulada no reservatório também pode ser contaminada pelo ambiente ao redor, prejudicando as diversas formas de vida que dependem desse microecossistema para realizar suas atividades metabólicas. Desse modo, o objetivo desse estudo foi determinar a concentração de metais (Ca, Fe, K, Mn, Na e Zn) em água e folha de *Aechmea blanchetiana* e, através da correlação dos resultados, avaliar o potencial dessa planta para ser utilizada no biomonitoramento de áreas contaminadas por algum desses elementos.

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As coletas das amostras aconteceram na BA 001 entre os municípios de Ilhéus e Itacaré. A região pertence ao domínio morfoclimático da Mata Atlântica e caracteriza-se por possuir clima tropical úmido, com pequena ou nenhuma deficiência hídrica mensal, médias pluviométricas de 2000 a 2400 mm anuais e pequenas oscilações de temperatura do ar, entre 20 e 25 °C ao longo do ano.²¹ As florestas úmidas desta região são caracterizadas por árvores altas, com folhas sempre verdes, abundância de epífitas e conservam ainda uma grande diversidade de espécies da fauna.²²

Ilhéus é o maior entre os municípios onde houve a coleta, ocupando uma área de 1.584,693 km², e o mais antropizado entre os municípios estudados. Sua economia baseia-se na agricultura, sendo o principal produtor de cacau do estado da Bahia; turismo e

*e-mail: galvaonovaes@yahoo.com.br

indústrias, abrigando um polo de informática; sendo também um importante centro regional de serviços.²³ Atualmente possui importantes empreendimentos como o Porto Sul, o novo aeroporto internacional, obras da Ferrovia Oeste-Leste (FIOL) e o funcionamento da Zona de Processamento de Exportações (ZPE).

Serra Grande localiza-se entre as cidades de Ilhéus e Itacaré, às margens da BA 001, fazendo parte da porção costeira do Município de Uruçuca. O município possui uma área de 391,975 km² e se destaca por ser o segundo município da Bahia e o quarto do Brasil em área com remanescente de Mata Atlântica, com 85% de seu território em área de unidades de conservação (APA Itacaré Serra Grande, APA Lagoa Encantada e Parque Estadual Serra do Conduru).²³

Itacaré ocupa uma área territorial de 726,167 Km², possui economia agrícola e ganhou destaque no turismo a partir dos anos de 1990, sendo um importante destino de ecoturismo do estado, pois assim como Serra Grande abriga uma diversidade de belezas naturais.²⁴

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm) obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Todas as vidrarias e frascos usados no procedimento de coleta foram previamente descontaminados em banhos contendo HNO₃ 10% v/v por 24 h e abundantemente enxaguados com água deionizada. Soluções de ácido nítrico foram preparadas pela diluição de solução estoque 65% v/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Soluções padrões multielementares para obtenção das curvas analíticas foram preparadas por diluição de soluções estoque 1000 µg mL⁻¹ (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) de Ca, Fe, Mn, Na, K e Zn. Peróxido de hidrogênio 30% m/v (Vetec) foi utilizado como fonte geradora de oxigênio.

Coleta das amostras

As coletas de *Aechmea blanchetiana* foram realizadas em 10 pontos na BA 001 entre os municípios de Ilhéus e Itacaré, Bahia, no mês de junho de 2014. A Figura 1 ilustra um mapa com os pontos de coleta e a Tabela 1 resume algumas características desses pontos. Em cada ponto, constituído por três bromélias diferentes, coletou-se 0,5 L de água do reservatório em cada bromélia utilizando seringa descartável (marca Vonder) e transferidas para frascos de polietileno previamente lavados e identificados. Após a coleta, as amostras de água foram acidificadas com HNO₃ e acondicionadas em caixas isotérmicas até sua chegada ao laboratório, onde foram filtradas em papel filtro quantitativo de 0,45 µm de porosidade (marca Quanty) e armazenadas a 4 °C em refrigerador até o momento da análise. Na planta em que foi coletada a água, também coletou-se uma folha da bromélia, com auxílio de tesoura de lâminas de aço inoxidável. Foram escolhidas folhas consideradas saudáveis, sem a presença de manchas, murchas ou amareladas. As folhas foram retiradas de maneira que não houvesse prejuízo maior da planta. Posteriormente foram acondicionadas em sacos estéreis e mantidas em caixas isotérmicas até sua chegada ao laboratório. A Figura 2 ilustra um dos pontos de coleta e o reservatório de água de uma bromélia.

Digestão das amostras

As folhas de *Aechmea blanchetiana* foram cortadas em pedaços pequenos (aproximadamente 1,0 x 1,0 cm), pesadas e secas em estufa a 100 °C por 24 h e, posteriormente, trituradas em um processador

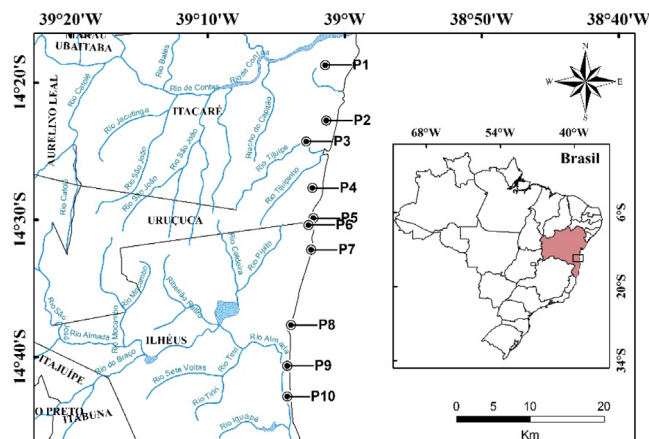


Figura 1. Mapa com a localização dos pontos de amostragem (P1 a P10)



Figura 2. Ponto de coleta de *Aechmea blanchetiana*: (A) uma unidade inteira e (B) reservatório de água

de alimentos. O procedimento de trituração foi realizado para cada folha separadamente. Após esta etapa, cerca de 200 mg da folha seca foi pesada e, em seguida, transferida para um tubo de digestão. Foram adicionados 3,0 mL de ácido nítrico (HNO₃ P.A. 65% v/v) + 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ P.A. 30% m/v) e levado à digestão em bloco digestor até quase secura, por um período de aproximadamente 1 h, a uma temperatura de 100 ± 5 °C até digestão completa, quando não se observou nenhum resíduo. Em seguida, os tubos foram retirados do bloco digestor e resfriados à temperatura ambiente. O digerido foi transferido para balão volumétrico de 10 mL, avolumado com água ultrapura e acondicionado, a 4 °C, em refrigerador até o momento da análise. Este procedimento foi utilizado seguindo metodologia adaptada da literatura.^{25,26} Para validar a metodologia empregada foi feita a análise de materiais de referência certificado (agulhas de pinho NIST 1575a e folhas de maçã NIST 1515). Aproximadamente 100 mg de material foi pesado e submetido ao mesmo procedimento das amostras e no final avolumadas para balão volumétrico de 25 mL com água ultrapura. Soluções preparadas contendo todos os reagentes na ausência da amostra (branco analítico) foram preparadas analogamente, a fim de avaliar a contaminação pelos reagentes utilizados.

Instrumentação

A determinação de Na e K foi realizada no Fotômetro de Chama, marca Benfer (São Paulo, Brasil), modelo BFC-300 e os metais Fe, Ca, Mn e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), marca Perkin Elmer (Norwalk, CT, EUA), modelo AAnalyst 200 equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo. Lâmpadas de cátodo oco foram utilizadas como fonte de radiação. Na Tabela 2 são descritas as condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica, sugeridas pelo

Tabela 1. Localização e descrição dos pontos de coleta

Ponto de amostragem	Município	Coordenadas Geográficas	Caracterização
P1	Itacaré	14° 18' 43,9'' 39° 01' 26,0''	Sem vegetação ao redor. Solo avermelhado. Presença de conchas de <i>Achatina fulica</i> , aranhas, lagartos e rãs dentro das bromélias.
P2	Itacaré	14° 22' 46,0'' 39° 01' 21,1''	Vegetação ao redor. Solo avermelhado. Presença de folhas em decomposição dentro das bromélias.
P3	Itacaré	14° 24' 17,5'' 39° 02' 49,1''	Sem vegetação ao redor. Solo avermelhado. Próximo à entrada de uma cachoeira. Água limpa.
P4	Uruçuca	14° 27' 40,5'' 39° 02' 22,1''	Sem vegetação ao redor. Solo avermelhado. Grande quantidade de algas na água das bromélias.
P5	Uruçuca	14° 29' 53,0'' 39° 02' 17,8''	Vasta vegetação ao redor. Solo escuro e arenoso. Água escura e com muita matéria orgânica em decomposição.
P6	Ilhéus	14° 30' 23,3'' 39° 02' 38,9''	Sem vegetação ao redor. Solo escuro e arenoso. Próximo à praia. Água limpa.
P7	Ilhéus	14° 32' 11,2'' 39° 02' 27,9''	Próximo à vegetação fechada. Solo escuro. Presença de matéria orgânica em decomposição na água das bromélias.
P8	Ilhéus	14° 37' 40,4'' 39° 03' 55,7''	Sem vegetação ao redor. Solo escuro e arenoso. Próximo à praia. Presença de conchas e animais (pássaros, insetos, moluscos, anelídeos, anfíbios, etc.) na água das bromélias.
P9	Ilhéus	14° 40' 39,0'' 39° 04' 12,1''	Solo escuro. Presença de vegetação em decomposição dentro da água das bromélias.
P10	Ilhéus	14° 42' 52,9'' 39° 04' 12,4''	Área industrial. Solo avermelhado. Presença de algas e lixo (cigarro, material plástico, etc.) na água das bromélias.

fabricante. Para as amostras de água as medidas de pH e oxigênio dissolvido (OD) foram realizadas com medidor multiparamétrico, marca Instruterm, modelo pH-1500 e a temperatura da água com termo-higrômetro digital, marca Digimed. Estes parâmetros (pH, OD e temperatura) foram medidos no momento da coleta, com a água ainda no reservatório da bromélia.

Tabela 2. Parâmetros operacionais para a análise das amostras por F AAS

Parâmetros	Ca	Fe	Mn	Zn
Comprimento de onda (nm)	422,67	248,33	279,48	213,86
Altura do queimador	13,5	13,5	13,5	13,5
Largura da fenda	0,7	0,2	0,2	0,7
Vazão de fluxo do acetileno (L min ⁻¹)	2,50	2,50	2,50	2,50
Vazão de fluxo do ar (L min ⁻¹)	10,0	10,0	10,0	10,0
Vazão de fluxo do nebulizador (mL min ⁻¹)	7,5	7,5	7,5	7,5
Corrente da lâmpada (mA)	10,0	10,0	9,0	5,0

Análise estatística

Foi utilizada análise de componentes principais (PCA) para avaliar os dados obtidos na análise das amostras. PCA é um método

de reconhecimento de padrão não supervisionado utilizado para reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados.²⁷ Os dados experimentais foram processados usando os programas Microsoft Excel™ 2003 (The Microsoft, Co, USA) e Statistica (The StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA).

Para verificar as correlações entre metais na água e nas folhas, visando determinar possíveis padrões de transferência de metais entre essas duas matrizes, utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson, com índice de significância estatística $p \leq 0,05$.²⁸ Os testes foram tratados no software estatístico SAS 9.1 (2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas curvas analíticas para cada elemento (Ca, Fe, Mn, Zn, Na e K) pela análise de uma série de soluções padrões e mostraram-se essencialmente lineares, com coeficiente de determinação (R^2) maior do que 0,997, valor superior ao mínimo recomendado pelo INMETRO.²⁹ O limite de detecção (LD) para os elementos determinados por F AAS foi calculado como $LD = 3 S_{br} / m$, onde S_{br} é o desvio padrão do valor de 10 medidas do sinal analítico correspondente ao branco e m é a inclinação da curva analítica. O limite de quantificação (LQ) foi calculado como $LQ = 10 S_{br} / m$. Os valores calculados para Ca, Fe, Mn e Zn estão apresentados na Tabela 3. Os limites de quantificação para K e Na ($mg L^{-1}$), determinados por fotometria de chama foram 0,010 e 0,010, respectivamente.

Tabela 3. Resultados encontrados para análise de material de referência certificado e limites de detecção e quantificação calculados

Elemento	Concentração				Limites ($mg L^{-1}$)	
	NIST 1575a - Agulhas de pinho		NIST 1573a - Folhas de maçã		LD	LQ
	Certificado	*Encontrado	Certificado	*Encontrado		
Ca (%)	---	---	1,526 ± 0,015	1,572 ± 0,047	0,020	0,066
Fe ($mg kg^{-1}$)	46 ± 2	46,4 ± 1,0	---	---	0,035	0,117
Mn ($mg kg^{-1}$)	---	---	54 ± 3	52,2 ± 2,6	0,017	0,056
Zn ($mg kg^{-1}$)	38 ± 2	39,5 ± 0,8	---	---	0,009	0,029

LD - Limite de detecção; LQ - Limite de quantificação; NIST - National Institute of Standards and Technology; *Limite de confiança de 95%, n = 3.

Análise de material de referência certificado

Para avaliar o método empregado na quantificação de Ca, Fe, Mn e Zn nas amostras de *Aechmea blanchetiana* foi feita a análise de dois materiais de referência certificado compatíveis com as amostras analisadas (agulhas de pinho NIST 1575a e folhas de maçã NIST 1515) usando como técnica analítica a espectrometria de absorção atômica com chama. Os valores encontrados na recuperação dos analitos e os valores dos materiais certificados não apresentaram diferença significativa a um nível de confiança de 95%, empregando-se o teste *t*-Student pareado. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Análise das amostras

Os resultados da análise da água e da folha de bromélia (*Aechmea blanchetiana*), representados como resultado individual, a média entre as medidas e coeficiente de variação (CV) estão apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Na análise dos dados da água de bromélia (Tabela 4), a maior concentração para o elemento ferro ($17,75 \text{ mg L}^{-1}$) foi encontrada em uma das bromélias do ponto P2. Abaixo dessa concentração, as duas bromélias analisadas do ponto P1 e a segunda bromélia do ponto P2 apresentaram valores de concentração entre $6,32\text{-}7,56 \text{ mg L}^{-1}$, resultado que está de acordo com a observação feita em relação ao solo no momento da coleta, pois a cor vermelha de solos indica forte presença de óxido de ferro. A menor concentração foi obtida em uma das bromélias do ponto P7 ($0,66 \text{ mg L}^{-1}$). Para o elemento cálcio, uma bromélia do ponto P1 e outra do ponto P8 apresentaram as maiores concentrações, $17,37$ e $12,72 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Foi observado dentro do reservatório dessas duas bromélias, no momento da coleta, presença de conchas de *Achatina fulica*, que apresentam carbonato de cálcio em sua composição. Manganês foi encontrado em maior quantidade nos três reservatórios do ponto P6, com concentrações entre $5,26 - 6,69 \text{ mg L}^{-1}$. Tanto Ca quanto Mn foram encontrados em menores concentrações em um reservatório do ponto P5 e outro do ponto P7. O elemento zinco esteve presente em maior concentração nas duas bromélias do ponto P1 ($0,45$ e $0,56 \text{ mg L}^{-1}$) e em uma bromélia do ponto P6 ($0,47$ e mg L^{-1}). As menores concentrações foram verificadas em bromélias dos pontos P5, P7 e P9. A baixa concentração do zinco é comum e costuma estar abaixo de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais naturais.³⁰ Para o sódio, dois reservatórios do ponto P6 apresentaram as maiores concentrações ($12,0$ e $15,0 \text{ g L}^{-1}$). Os demais reservatórios apresentaram concentrações mais baixas (menores que $8,0 \text{ g L}^{-1}$) e próximas entre si. O elemento potássio estava presente em maior quantidade nos três reservatórios do ponto P3 ($14,70 - 17,90 \text{ g L}^{-1}$) e em menor quantidade em todos os reservatórios dos pontos P6, P8 e P9. Variações nas concentrações dos elementos Na e K são comuns, pois estes estão presentes também por contribuição do spray marinho, que pode apresentar influências mais significativas em pontos mais próximos ao mar.³¹ O ponto P10, apesar de estar localizado em área industrial da cidade de Ilhéus, não apresentou grandes concentrações dos metais avaliados no reservatório de água da bromélia.

Em se tratando do pH da água em seus tanques foliares, é comum espécies de bromélias apresentarem valores ácidos de pH devido ao excesso de matéria orgânica morta. A acidez da água pode agir como um fator de aumento de mortalidade para diversos organismos aquáticos zooplancônicos.³² Dos pontos de amostragem, um reservatório de bromélia do ponto P7 foi o que apresentou pH mais ácido ($0,7$) e o pH menos ácido ($6,30$) foi medido em um reservatório do ponto P1. Em relação ao oxigênio dissolvido, os reservatórios dos pontos P2 ($20,70 \text{ mg L}^{-1}$) e P3 ($26,70 \text{ mg L}^{-1}$) apresentaram as maiores concentrações. A média dos valores de OD medidos ($11,34 \text{ mg L}^{-1}$)

entre todos os reservatórios analisados está de acordo a literatura.^{17,33}

Analisando os dados da folha de bromélia (Tabela 5) é possível verificar que o elemento Fe foi encontrado em maior concentração em uma bromélia do ponto P1 ($595,76 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) e em outra do ponto P2 ($887,53 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Concentrações baixas foram encontradas em todas as folhas dos pontos P5, P6, P7 e P9 ($32,81 - 139,35 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Para o cálcio, a folha de uma bromélia do ponto P1 e outra do ponto P8 apresentaram as maiores concentrações, $73,78$ e $53,15 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Assim como no reservatório da bromélia, manganês foi encontrado em maior quantidade nas três folhas de bromélia do ponto P6, com concentrações entre $33,07 - 42,08 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Tanto Ca quanto Mn foram encontrados em menores concentrações em uma folha de bromélia do ponto P7. Para o elemento Zn, a maior concentração esteve presente em uma das folhas de bromélia do ponto P1 ($7,36 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Demais folhas dos pontos P1, P2, P3, P6, P8 e P10 apresentaram concentrações próximas, na faixa entre $2,44 - 5,80 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. O zinco presente nas folhas das bromélias dos pontos P4, P5, P7 e P9 não puderam ser quantificados porque apresentou concentração abaixo do limite de quantificação da técnica. Para o elemento K as maiores concentrações foram encontradas nas folhas de bromélia dos pontos P3 ($62,22 \text{ mg g}^{-1}$) e P6 ($76,46 \text{ mg g}^{-1}$) e a menor concentração em uma folha de bromélia do ponto P5 ($9,63 \text{ mg g}^{-1}$). Avaliando os dados para o elemento sódio, que estão compreendidos na faixa de $2,00 - 24,09 \text{ mg g}^{-1}$, verifica-se que não há muita diferença entre os resultados.

Foi possível constatar que as principais observações elencadas na avaliação dos resultados da água de bromélia foram as mesmas para a folha, com exceção do potássio, que apresentou maiores variações entre os pontos amostrados na análise da folha. Isso demonstra uma alta correlação (e positiva) entre os nutrientes presentes na água e na folha da bromélia, especialmente Ca, Fe, Mn e Zn, ou seja, quanto mais esses nutrientes estiverem presentes na água, maiores serão as concentrações dos mesmos nas folhas, indicando que a *Aechmea blanchetiana* das áreas estudadas provavelmente absorve estes nutrientes do tanque através dos tricomas foliares. Para ratificar essa afirmação foi feita a análise de correlação de Pearson entre as duas matrizes estudadas (água e folha), apresentadas na Tabela 6. O coeficiente de Pearson (*r*) pode variar de -1 a $+1$, e quanto mais próximos desses valores mais forte a associação das variáveis em estudo. Há significância estatística quando *p*-valor é menor que o nível de significância adotado, geralmente $p \leq 0,05$.²⁸

Os elementos Na e K apresentaram correlações não significativas ($0,7032$ e $0,6028$, respectivamente). Isso pode estar relacionado à forte contribuição do spray marinho e à alta demanda destes metais na planta, uma vez que o K é cofator de mais de 40 enzimas e o principal cátion utilizado no estabelecimento da turgidez e manutenção da eletrolitabilidade celular. Além disso, o Na pode substituir o K em algumas funções e estes dois nutrientes também estão envolvidos em reações redox.³⁴

Os valores apresentados nas Tabelas 4 e 5 apresentaram alto coeficiente de variação (CV), na maioria das análises. Essa dispersão ocorre muitas vezes quando se trata de informação atreladas às características biológicas, geralmente com CV na faixa entre 5 e 50%.³⁵ Além disso, bromélias de uma mesma espécie vivendo em ambientes com disponibilidades diferentes de nutrientes e luz podem desenvolver fenótipos distintos.³⁶ Estas características, somadas às condições abióticas (índice de pluviosidade, taxas de evaporação, clima e posição da planta em relação à vegetação circundante), interferem na composição química da bromélia, o que pode justificar os altos coeficientes de variação encontrados. Observações semelhantes foram reportadas por Souza *et al.*³⁷ em estudo sobre parâmetros limnológicos de água acumulada nas espécies de bromélias *Neoregeria cruenta* (Graham) e *Aechmea nudicaulis* (L.) Griseb. Em outro trabalho, Kono e Tomiyasu realizaram o biomonitoramento de níveis de mercúrio com epífitas

Tabela 4. Resultado encontrado para as amostras de água de bromélia *Aechmea blanchetiana*

Ponto de amostragem	Estatística básica	Concentração de metais						OD (mg L ⁻¹)	pH	T (°C)
		(mg L ⁻¹)				(g L ⁻¹)				
		Ca	Fe	Mn	Zn	Na	K			
Ponto 1	B1	7,22	6,32	0,91	0,56	6,00	4,00	8,80	6,30	25,80
	B2	17,37	7,56	2,65	0,45	4,00	5,00	13,10	2,55	25,70
	Média	12,30	6,94	1,78	0,51	5,00	4,50	10,95	4,43	25,75
	CV (%)	41,28	8,93	48,88	10,89	20,00	11,11	19,63	42,37	0,19
Ponto 2	B1	3,66	7,34	1,03	0,16	5,00	13,00	17,70	4,25	29,20
	B2	7,91	17,75	1,61	0,41	3,00	14,70	20,70	2,80	32,50
	Média	5,79	12,55	1,32	0,29	4,00	13,85	19,20	3,53	30,85
	CV (%)	36,73	41,49	21,97	43,86	25,00	6,14	7,81	20,57	5,35
Ponto 3	B1	3,54	4,41	2,07	0,17	5,00	14,70	24,80	3,49	29,10
	B2	3,02	7,80	1,69	0,19	2,00	16,10	26,70	2,54	31,00
	B3	5,54	5,18	3,75	0,36	6,00	17,90	12,00	2,91	27,20
	Média	4,03	5,80	2,50	0,24	4,33	16,23	21,17	2,98	29,10
	CV (%)	24,90	23,04	33,20	33,33	35,90	6,84	28,87	11,41	4,35
Ponto 4	B1	8,03	4,29	1,26	0,25	5,00	1,00	12,50	3,37	33,90
	B2	5,46	6,32	1,16	0,24	3,00	6,00	7,90	4,15	35,70
	B3	6,47	3,97	0,69	0,21	1,00	8,00	12,80	4,12	44,30
	Média	6,65	4,86	1,04	0,23	3,00	5,00	11,07	3,88	37,97
	CV (%)	13,79	20,03	22,29	6,67	44,44	53,33	19,08	8,76	11,12
Ponto 5	B1	2,38	1,53	0,30	0,03	4,00	4,00	7,60	3,69	33,50
	B2	3,16	0,83	0,61	0,11	8,00	6,00	8,80	1,08	32,60
	B3	4,74	2,38	0,47	0,19	6,00	7,00	10,10	4,02	35,60
	Média	3,43	1,58	0,46	0,11	6,00	5,67	8,83	2,93	33,90
	CV (%)	25,55	33,76	23,19	48,48	22,22	19,61	9,56	42,09	3,34
Ponto 6	B1	5,06	1,75	6,69	0,15	4,00	0,30	11,80	2,48	34,70
	B2	7,02	1,89	5,26	0,47	15,00	4,00	11,30	2,57	33,30
	B3	4,24	2,54	6,68	0,05	12,00	2,90	10,30	2,70	34,60
	Média	5,44	2,06	6,21	0,22	10,33	2,40	11,13	2,58	34,20
	CV (%)	19,36	15,53	10,20	73,63	40,86	58,33	4,99	3,01	1,75
Ponto 7	B1	4,10	1,50	1,13	0,09	2,00	6,00	9,20	0,70	30,20
	B2	1,22	0,66	0,30	< LQ	---	13,50	4,50	3,68	29,60
	B3	3,50	4,09	0,59	0,19	5,00	5,00	5,50	2,63	30,60
	Média	2,94	2,08	0,67	0,14	3,50	8,17	6,40	2,34	30,13
	CV (%)	39,00	64,21	45,21	35,71	42,86	43,54	29,17	46,70	1,18
Ponto 8	B1	5,09	3,71	1,35	---	2,00	1,80	7,90	1,92	27,80
	B2	12,78	5,06	1,44	0,15	2,00	2,80	14,00	3,14	30,20
	B3	9,14	4,41	1,81	0,31	1,00	6,00	16,40	1,49	32,70
	Média	9,00	4,39	1,53	0,23	1,67	3,53	12,77	2,18	30,23
	CV (%)	28,98	10,37	12,03	34,78	26,67	46,54	25,41	29,21	5,44
Ponto 9	B1	3,94	2,79	1,89	0,11	6,00	0,40	3,30	3,62	30,80
	B2	5,46	1,31	1,34	0,05	1,00	3,40	13,60	2,76	31,80
	B3	4,32	1,19	1,33	0,11	5,00	2,60	6,00	2,49	29,20
	Média	4,57	1,76	1,52	0,09	4,00	2,13	7,63	2,96	30,60
	CV (%)	12,93	38,82	16,23	29,63	50,00	54,17	52,11	14,96	3,05
Ponto 10	B1	9,15	5,55	2,93	0,35	2,00	10,80	3,40	2,60	29,50
	B2	4,10	5,81	1,26	0,24	3,00	12,90	4,80	2,63	28,10
	B3	5,32	1,77	1,03	0,23	4,00	4,80	6,30	3,29	29,00
	Média	6,19	4,38	1,74	0,27	3,00	9,50	4,83	2,84	28,87
	CV (%)	31,88	39,71	45,59	18,70	22,22	32,98	20,23	10,56	1,77

B – Bromélia; CV - Coeficiente de variação; LQ – Limite de quantificação; OD - Oxigênio dissolvido; T - Temperatura.

Tabela 5. Resultado encontrado para metais em folhas de bromélia *Aechmea blanchetiana*

Ponto de amostragem	Estatística básica	Concentração de metais					
		$(\mu\text{g g}^{-1})$				(mg g^{-1})	
		Ca	Fe	Mn	Zn	Na	K
Ponto 1	B1	30,44	595,76	6,33	7,36	12,30	10,33
	B2	73,78	377,85	17,06	5,17	14,61	20,46
	Média	52,11	486,81	11,70	6,27	13,46	15,39
	CV (%)	41,59	22,38	45,87	17,48	8,59	32,90
Ponto 2	B1	15,52	366,95	7,08	3,89	9,77	35,16
	B2	32,93	887,53	10,44	4,19	9,63	36,11
	Média	24,23	627,24	8,76	4,04	9,70	35,63
	CV (%)	35,93	41,50	19,18	3,71	0,71	1,34
Ponto 3	B1	14,90	220,46	13,30	---	9,68	23,71
	B2	12,88	389,95	11,12	5,67	---	62,22
	B3	23,98	259,20	24,18	3,35	5,00	50,47
	Média	17,25	289,87	16,20	4,51	7,34	45,47
CV (%)	25,99	23,02	32,84	25,72	31,88	31,91	
Ponto 4	B1	33,20	214,41	8,31	< LQ	9,56	10,03
	B2	22,97	316,10	7,81	< LQ	4,86	---
	B3	26,96	198,67	4,95	< LQ	4,82	15,41
	Média	27,71	243,06	7,02	---	6,41	12,72
CV (%)	13,21	20,03	19,68	---	32,73	21,12	
Ponto 5	B1	9,96	76,39	---	< LQ	14,37	---
	B2	13,21	41,28	4,46	< LQ	9,61	12,97
	B3	19,79	118,77	17,24	< LQ	24,09	9,63
	Média	14,32	78,81	10,85	---	16,02	11,30
CV (%)	25,47	33,80	58,89	---	33,55	14,78	
Ponto 6	B1	21,20	87,29	41,01	5,80	19,32	14,01
	B2	29,92	94,55	33,07	5,56	4,92	51,67
	B3	18,26	127,24	42,08	---	10,00	76,46
	Média	23,13	103,03	38,72	5,68	11,41	47,38
CV (%)	19,58	15,67	9,73	2,11	46,21	46,95	
Ponto 7	B1	17,67	75,18	7,84	< LQ	9,93	13,90
	B2	5,38	32,81	---	< LQ	2,00	12,97
	B3	14,61	---	4,37	< LQ	9,62	---
	Média	12,55	54,00	6,11	---	7,18	13,44
CV (%)	38,10	39,24	28,42	---	48,14	3,48	
Ponto 8	B1	21,54	185,35	9,03	---	---	---
	B2	53,15	253,15	9,43	3,26	14,44	13,48
	B3	38,51	220,46	11,79	2,44	9,75	39,49
	Média	37,73	219,65	10,08	2,85	12,10	26,49
CV (%)	28,61	10,41	11,28	14,39	19,40	49,10	
Ponto 9	B1	16,95	139,35	12,49	< LQ	9,92	49,58
	B2	22,95	65,50	8,92	< LQ	9,70	13,59
	B3	18,16	59,44	8,86	< LQ	19,38	46,51
	Média	19,35	88,10	10,09	---	13,00	36,56
CV (%)	12,39	38,79	15,86	---	32,72	41,89	
Ponto 10	B1	38,96	277,36	18,81	3,25	9,85	25,12
	B2	17,68	290,68	8,64	3,88	19,87	40,24
	B3	22,05	88,50	6,98	---	---	---
	Média	26,23	218,85	11,48	3,57	14,86	32,68
CV (%)	32,35	39,71	42,60	8,84	33,71	23,13	

B – Bromélia; CV - Coeficiente de variação; LQ – Limite de quantificação.

Tabela 6. Correlação de Pearson entre as concentrações de metais na água e na folha de bromélia *Aechmea blanchetiana*

	Ca	Fe	Mn	Zn	Na	K
Correlação	0,9997	0,8717	0,9979	0,9798	-0,0753	-0,11027
p	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	*0,7032	*0,6028

*Correlações não significativas.

Lepisorus thunbergianus e encontraram também altos desvios e alto coeficiente de variação.³⁸

Análise exploratória

Para identificar as relações entre os dados obtidos foi utilizada a análise de componentes principais.³⁹ Este método pode resumir em poucas e importantes dimensões a maior parte da variabilidade de um grande conjunto de dados.⁴⁰ Foi construída uma matriz de dados para a água da bromélia (9 variáveis x 10 amostras) e outra para a folha (6 variáveis x 10 amostras).

Para a análise da água, o resultado da PCA revelou que as quatro primeiras componentes principais representam 89,96% das informações originais do conjunto de dados. A PC1, caracterizada pelas variáveis Ca, Fe, Zn e pH, representa 35,79% da variância total. A segunda PC (PC2) é representada apenas pelo elemento K, com 22,26%. Os elementos Mn e Na são explicados pela PC3, com 19,94%. Finalmente, a PC4, com 11,97%, é representada pela variável OD.

A Figura 3 apresenta o gráfico de escores para duas componentes principais (PC1 versus PC3), no qual é possível observar um agrupamento correspondente aos pontos P5, P7 e P9, característico pelas baixas concentrações dos elementos Ca, Fe, Mn e Zn. O outro grupo é correspondente aos pontos P4, P8 e P10, que apresentam valores intermediários dos parâmetros analisados. A formação desses grupos apresenta relação com as características dos pontos de amostragem descritas na Tabela 2. Os pontos P1, P2, P3 e P6 aparecem de forma isolada na Figura 3, pois estes apresentam concentrações elevadas para um ou mais parâmetros analisados.

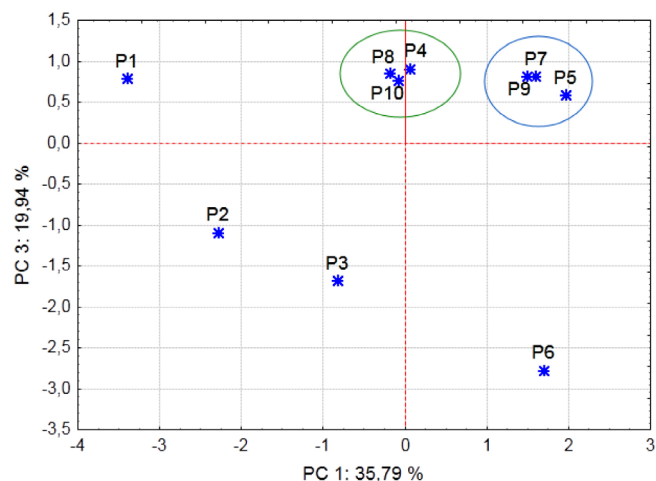


Figura 3. Gráfico de escores para análise da água de bromélia. P1 a P10 – pontos de amostragem; PC – Componente Principal

Para a análise da folha, um modelo contendo 3 PCs foi suficiente para descrever 87,11% do conjunto de dados. Na PC1 apenas o elemento Zn foi representado, com 39,03% da variância total e PC2 representou os elementos Ca, Fe, Mn e K, com 29,24%. A terceira PC tem maior contribuição do elemento Na. Esta PC apresenta

18,84% de variância explicada. O gráfico de escores para PC1 versus PC2 está apresentado na Figura 4, em que é possível observar um agrupamento correspondente aos pontos P5, P7 e P9 e outro correspondente aos pontos P8 e P10. Os pontos P1, P2, P3 e P6 também aparecem de forma isolada. Os grupos formados na análise dos dados da folha de bromélia (Figura 4) são muito similares aos obtidos para água (Figura 3), corroborando com a informação de que existe alta correlação para os nutrientes Ca, Fe, Mn e Zn entre a água e a folha de bromélia.

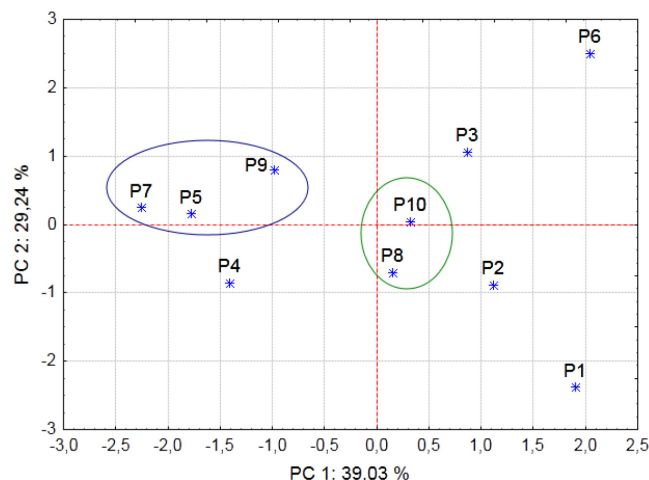


Figura 4. Gráfico de escores para análise da folha de bromélia. P1 a P10 – pontos de amostragem; PC – Componente Principal

CONCLUSÃO

O método de digestão utilizado mostrou-se eficaz para a decomposição das folhas de bromélia e do material de referência certificado. As técnicas utilizadas, espectrometria de absorção atômica com chama e fotometria de chama, foram efetivas para quantificar os elementos Ca, Fe, K, Mn, Na e Zn em água e folha de bromélia.

O uso de análise de componentes principais facilitou a interpretação do conjunto de dados, demonstrando claramente os pontos de amostragem que apresentam composição química similar, tanto na análise da água quanto da folha de bromélia. Todos os parâmetros avaliados estão associados com o lugar onde a bromélia se encontra e podem sofrer alterações significativas, seja pela presença de luz, corrente de ar, presença de folhas no reservatório, se existem insetos mortos no tanque, etc. Assim, bromélias vizinhas podem apresentar composição química bem diferentes.

Através dos resultados ficou nítida a alta correlação entre os nutrientes Ca, Fe, Mn e Zn presentes nas matrizes estudadas, evidenciando assim que a folha da espécie *Aechmea blanchetiana* absorve esses nutrientes diretamente do reservatório de água da bromélia. Deste modo, a espécie se afirma como uma planta com potencial para ser utilizada no biomonitoramento de áreas contaminadas por algum desses elementos.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Petrobras - PFRH PB 211. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores também expressam seus agradecimentos a M. A. Bezerra (LQA/UESB) pela concessão de instrumentação analítica.

REFERÊNCIAS

1. Luther, H. E.; *An alphabetic List of Bromeliad Binomials*, 12th ed., Bromeliad Society and Marie Selby Botanical Gardens: Sarasota, 2010.
2. Schuttz, R.; Araújo, L. C.; Sá, F. S.; *Natureza on line* **2012**, *10*, 89.
3. Araújo, V. A.; Melo, S. K.; Araújo, A. P. A.; Gomes, M. L. M.; Carneiro, M. A. A.; *Brazilian Journal of Biology* **2007**, *67*, 611.
4. Benz, B. W.; Martin, C. E.; *J. Plant Physiol.* **2006**, *163*, 648.
5. Wannaz, E. D.; Hebe, A. C.; Rodriguez, J. H.; Pignata, M. L.; *Ecol. Indic.* **2012**, *20*, 163.
6. Elias, C.; Fernandes, E. A. N.; França, E. J.; Bacchi, M. A.; Tagliaferro, F. S.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278*, 435.
7. Abril, G. A.; Wannaz, E. D.; Mateos, A. C.; Invernizzi, R.; Plá, R. R.; Pignata, M. L.; *Ecol. Indic.* **2014**, *40*, 153.
8. Wannaz, E. D.; Abril, G. A.; Rodriguez, J. H.; Pignata, M. L.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1028.
9. Zampieri, M. C. T.; Saiki, M.; Tavares, A. R.; de Pinna, G. F. A. M.; *Hoehnea* **2012**, *39*, 379.
10. Giampaoli, P.; Tresmondi, F.; Lima, G. P. P.; Kanashiro, S.; Alves, E. S.; Domingos, M.; Tavares, A. R.; *Biol. Plant.* **2012**, *56*, 83.
11. Varejão, J. B. M.; dos Santos, C. B.; Rezende, H. R.; Bevilacqua, L. C.; Falqueto, A.; *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical* **2005**, *38*, 238.
12. Forattini, O. P.; Marques, G. R. A. M.; *Rev. Saúde Pública* **2000**, *34*, 543.
13. Marengoni, N. G.; Klosowski, E. S.; de Oliveira, K. P.; Chambo, A. P. S.; Gonçalves Junior, A. C.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 359.
14. Branquinho, C.; Gaio-Oliveira, G.; Augusto, S.; Pinho, P.; Máguas, C.; Correia, O.; *Environ. Pollut.* **2008**, *151*, 292.
15. Pedrosa, A. N. V.; *Poluentes Atmosféricos e Plantas Bioindicadoras*, Instituto de Botânica, São Paulo, **2007**, disponível em http://www.biodiversidade.pgibt.ibot.sp.gov.br/Web/pdf/Poluentes_Atmosfericos_&_Plantas_Bioindicadoras_Andrea_N_V_Pedrosa.pdf, acessado em Março de 2016.
16. Khan, N.; Choi, J. Y.; Nho, E. Y.; Jamila, N.; Habte, G.; Hong, J. H.; Hwang, I. M.; Kim, K. S.; *Food Chem.* **2014**, *158*, 200.
17. Manahan, S. E.; *Environmental Chemistry*, 9th ed., Boca Raton, Flórida, 2009.
18. Yruela, I.; *Braz. J. Plant Physiol.* **2005**, *17*, 145.
19. de Souza, A. O.; Pereira, C. C.; Jado, B. M.; Oreste, E. Q.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Vendruscolo, C. T.; Nunes, A. M.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 209.
20. Souza, J. M. O.; Carneiro, M. F. H.; Paulelli, A. C. C.; Grotto, D.; Magalhães Júnior, A. M.; Barbosa Júnior, F.; Batista, B. L.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 118.
21. de Santana, S. O.; Ramos, J. V.; Ruiz, M. A. M.; de Araújo, Q. R.; Almeida, H. A.; Faria Filho, A. F.; Mendonça, J. R.; Santos, L. F. C.; Boletim Técnico n. 186. 44 p. Ilhéus, CEPLAC/CEPEC, 2003.
22. Araújo, M.; Alger, K.; Rocha, R.; Mesquita, C. A. B.; Instituto Florestal do Estado de São Paulo, Caderno nº 8 - Série Estados e Regiões do RBMA, 1998.
23. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2014. Disponível em <http://www.cidades.ibge.gov.br>, acessado em Março de 2016.
24. Oliveira, E. S.; *Interações* **2007**, *8*, 193.
25. Reis, P. S.; Estevam, I. H. S.; Santos, W. P. C.; Korn, M. G. A.; David, J. M.; David, J. P.; Araújo, R. G. O.; Pimentel, M. F.; Ferreira, S. L. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1905.
26. Damim, I. C. F.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, *62*, 1037.
27. Brereton, R. G.; *Chemometrics, data analysis for the laboratory and chemical plant*, Chichester: Wiley, 2003.
28. Raposo Junior, J. L.; Ré-Poppi, N.; Honda, N. K.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 582.
29. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.
30. CETESB; *Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo*, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2009.
31. Migliavacca, D. M.; Teixeira, E. C.; Machado, A. C. M.; Pires, M. R.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 371.
32. Yin, X. W.; Niu, C. J.; *Aquat. Ecol.* **2008**, *42*, 607.
33. Baird, C.; Cann, M.; *Química Ambiental*, 4^a ed., Porto Alegre: Bookman, 2011.
34. Zeiger, E.; Taiz, L.; *Fisiologia Vegetal*, 4^a ed., Editora Artmed: Porto Alegre, 2009.
35. Clemente, A. L.; Muniz, J. A.; *Agrotécnica* **2002**, *26*, 197.
36. Cogliatti-Carvalho, L.; Almeida, D. R.; Rocha, C. F. D.; *Selbyana* **1998**, *19*, 240.
37. Guimarães-Souza, B. A.; Mendes, G. B.; Bento, L.; Marotta, H.; Santoro, A. L.; Esteves, F. A.; Pinho, L.; Farjalla, V. F.; Enrich-Prast, A.; *Acta Limnol. Bras.* **2006**, *18*, 47.
38. Kono, Y.; Tomiyasu, T.; *Chemosphere* **2009**, *77*, 1387.
39. Correia, P. R. M.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 481.
40. Yabe, M. J. S.; Oliveira, E.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 551.