

ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DE INTERESSE TECNOLÓGICO EM ÁRVORES DA CAATINGA

Matheus A. R. Costa¹; Renato R. L. Ferreira¹; Marcelo B. G. De Lira¹; Crescêncio A. Silva Filho¹; Elvis J. De França¹

¹Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Comissão Nacional de Energia Nuclear

Palavras-Chave: Bioprospecção, bioacumulação, lantanóides

Introdução

As caatingas constituem as principais formações vegetais da Região Nordeste, embora seja inesperado devido ao aspecto seco e pouco diverso dessas vegetações, esta região abriga uma ampla biodiversidade, com alto nível de endemismo e um elevado potencial econômico (Silva, 2020). Entretanto, o uso insustentável dos seus recursos naturais promove um contínuo e extenso processo de alteração e deterioração ambiental, ocasionando em uma rápida perda de espécies endêmicas, muitas das quais ainda desconhecidas (Pereira et al., 2023).

Por serem organismos fixos ao substrato, as plantas respondem às alterações das condições ambientais, principalmente do solo de sua área de crescimento, realizando a interceptação de substâncias em suas folhas. A acumulação de elementos químicos implica, em função de características, em adaptabilidade às variações químicas do ambiente, o que permite a utilização como indicadores da qualidade ambiental (Kabata-Pendias; Mukherjee, 2007).

O conhecimento de árvores nativas brasileiras acumuladoras de elementos químicos não é novo, entretanto, a gama de elementos químicos investigados nestes estudos são muitas vezes restritos a alguns elementos químicos específicos, negligenciando outros elementos químicos na vegetação de importância científica (Elias et al. 2008; Silva Filho, 2018). Por exemplo, os elementos terras raras são importantes do ponto de vista ambiental por permitirem reconhecer padrões naturais de acumulação (França et al., 2002), além de serem extremamente importantes para aplicações tecnológicas.

Devido as suas propriedades físico-químicas, os elementos químicos terras raras (ETRs), também conhecidos como lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), apresentam uma crescente e diversificada aplicação tecnológica, ocupando um espaço fundamental em todo processo industrial, sendo essenciais na fabricação de produtos de tecnologia de ponta, na produção de energias renováveis e em aplicações metalúrgicas (Silva Filho, 2018). Destaca-se também elemento químico cobalto (Co), um metal com propriedades magnéticas e físicas similares ao ferro e ao níquel, com elevada resistência ao calor e a corrosão. Devido às suas características químicas, é empregado em ligas metálicas especiais em maquinários industriais e aeroespacial, presente também em baterias de íon-lítio e em pigmentos para cerâmica (Boa, 2018).

A demanda por estes elementos químicos vem aumentando significativamente nos últimos anos. Desta forma, estudos envolvendo a identificação de espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos é particularmente interessante do ponto de vista ambiental e econômico. Espécies bioacumuladoras podem ser utilizadas em projetos de restauração ambiental, como, por exemplo, em áreas degradadas por mineração, contribuindo para monitoração de contaminação e para a criação de depósitos de biominais a longo prazo para exploração de elementos químicos de importância tecnológica, como ETRs e Co.

Neste contexto, é interessante adicionar espécies arbóreas extratoras de elementos químicos, como Co e ETRs, valorizando os recursos ambientais durante o processo de recuperação, além de explorar as propriedades acumuladoras de árvores nativas em projetos de recuperação florestal. Esses elementos químicos possuem grande aplicabilidade tecnológica, que, ao serem bioextraídos, adicionam um componente importante de sustentabilidade à

indústria. Desta forma, este trabalho tem como objetivo identificar espécies das caatingas acumuladoras de elementos químicos ETRs e Co, e propor a utilização destas espécies como alternativa sustentável para prospecção e remediação de áreas em reflorestamento das caatingas.

Material e Métodos

Amostragem e preparação das amostras

O trabalho foi desenvolvido em 34 parcelas permanentes de um remanescente de Caatinga localizadas no Parque Nacional do Catimbau (Estado de Pernambuco), instaladas no âmbito do Projeto Ecológico de Longa Duração Sítio Parque Nacional do Catimbau (PELD – Catimbau). Foram selecionadas 97 espécies de plantas das caatingas, totalizando 292 amostras de folhas. Detalhes sobre a metodologia de coleta podem ser consultados em Silva (2020).

As amostras de folha foram secas em estufa de circulação forçada (TECNAL - TE 394/3) à 60 °C até peso constante. Posteriormente, as amostras foram cominuídas em moinho de bolas da Retsch - PM200 (material de moagem revestido em alumina) para a redução do tamanho das partículas ($\leq 0,5$ mm).

Tratamento químico nas amostras

Porções analíticas independentes de 0,5 g das amostras de folhas foram tratadas quimicamente por meio de solubilização ácida, com 9 mL de ácido nítrico (HNO_3) destilado em forno digestor (DGT 100 Plus da Provecto Analítica), com base no protocolo analítico da USEPA 3051A (ELEMENT, 2007). A rampa de aquecimento utilizada em forno digestor: potência de 220 W por 5 minutos, aumentando-se para 430 W por 10 minutos, seguido de resfriamento por 10 minutos. Em seguida as amostras foram filtradas (papel de filtro quantitativo) e avolumadas com água ultra pura. Para o controle da qualidade do procedimento analítico foram utilizados os materiais de referência certificados SRM-1515 *Apple Leaves* e SRM-1573a *Tomato Leaves*, produzidos pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Análise dos elementos químicos Co e ETRs

As amostras de folhas, brancos analíticos e materiais de referência foram analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite– GFAAS (VARIAN AA240Z) para determinação de Co. Detalhes da metodologia em Nascimento (2019). Os lantanídeos Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm e Yb foram determinados por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS modelo NexION 300 da PerkinElmerSCIEX (Silva Filho, 2018). As incertezas analíticas foram expandidas no nível de confiança de 95% após a combinação das incertezas individuais de precisão e exatidão. O número E_n foi calculado para avaliar a qualidade do procedimento analítico de acordo com a norma ISO 13528 (2005).

Análise dos resultados

A identificação de espécies acumuladoras de Co e lantanídeos foi realizada calculando o Índice de Bioacumulação (IB), variando de 0 a 1. Atribuído o índice 0 para amostras que apresentaram concentrações abaixo do valor definido para o terceiro quartil e o índice 1 definido para amostras que apresentaram concentração acima do terceiro quartil, sendo indicativo de acumulação de elemento químico. Foram considerados também, a representatividade de cada espécie de planta e o percentual de indivíduos acumuladores. Metodologia semelhante à aplicada por Silva Filho (2018).

Resultados e Discussão

A demonstração da qualidade do procedimento analítico pelas técnicas de GFAAS para Co e ICP-MS para os lantanídeos (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm e Yb) foram realizadas utilizados os materiais de referência SRM 1515 *Apple Leaves* e SRM 1573a *Tomato Leaves*, cujos valores de Número E_n , a média dos valores obtidos, os valores certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que os valores do Número E_n obtidos para os elementos químicos quantificados nos materiais de referência analisados estiveram no intervalo entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme a recomendação ISO 13528 (2005).

Tabela 1 – Valores obtidos e certificados (mg/kg) dos elementos químicos determinados nos materiais de referência SRM 1515 *Apple Leaves* e SRM 1573a *Tomato Leaves* analisados por GFAAS e ICP – MS

Análito	SRM 1515 – <i>Apple Leaves</i>					SRM 1573a – <i>Tomato Leaves</i>					Número E_n
	Certificado		Obtido		Número E_n	Certificado		Obtido			
	Média	Inc.	Média	Inc.		Média	Inc.	Média	Inc.		
Co	0,09	± 0,018	0,085	± 0,023	-0,19	0,5773	± 0,0071	0,61	± 0,16	0,16	
Ce	3,0*	± 0,6	2,96	± 0,34	-0,05	2,0*	± 0,4	2,07	± 0,24	0,15	
Dy ^a	1,7	± 0,03	1,74	± 0,25	0,15	0,094	± 0,002	0,094	± 0,013	-0,05	
Er ^a	0,582	± 0,009	0,61	± 0,16	0,13	0,045	± 0,001	0,043	± 0,012	-0,22	
Eu ^a	0,231	± 0,003	0,211	± 0,042	-0,50	0,0404	± 0,0001	0,039	± 0,008	-0,15	
Gd ^a	2,89	± 0,03	2,89	± 0,49	-0,02	0,175	± 0,004	0,175	± 0,030	-0,03	
Ho ^a	0,227	± 0,004	0,25	± 0,07	0,036	0,017	± 0,001	0,015	± 0,004	-0,44	
La	20*	± 4	19,87	± 3,63	-0,03	2,3*	± 0,46	2,29	± 0,42	-0,04	
Lu ^a	0,017	± 0,0004	0,016	± 0,005	-0,16	nd		nq		-	
Nd ^a	15,06	± 0,15	14,62	± 2,27	-0,21	1,07	± 0,02	1,10	± 0,17	0,15	
Pr ^a	2,39	± 0,02	2,38	± 0,28	-0,07	0,288	± 0,004	0,294	± 0,035	0,16	
Sm ^a	2,63	± 0,03	2,61	± 0,36	-0,07	0,154	± 0,03	0,167	± 0,023	0,54	
Tb ^a	0,317	± 0,004	0,349	± 0,092	0,34	0,019	± 0,001	0,018	± 0,005	-0,30	
Tm ^b	0,039	± 0,008	0,040	± 0,010	0,10	nd		nq		-	
Yb ^a	0,20	± 0,006	0,201	± 0,004	0,00	0,027	± 0,001	0,024	± 0,005	-0,69	

Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 5% de significância; nq = não quantificado; nd = não disponível no certificado de análise do material de referência; *Valor informativo do material de referência certificado; a) dados da literatura: Ivanova et al. (2001).

Espécies acumuladoras de Co e lantanídeos

A partir dos critérios estabelecidos para o Índice de Bioacumulação, as espécies selecionadas como potencialmente acumuladoras de Co e ETRs das caatingas foram relacionadas na Tabela 2. A espécie *Cynophalla flexuosa* destacou-se na acumulação de Co, apresentando concentração máxima de Co aproximadamente 30 vezes superior ao valor máximo reportado para a planta de Markert (1998), confirmando ser uma espécie bioacumuladora de cobalto. As espécies arbóreas que se destacaram na acumulação de lantanídeos foram *Croton tricolor* que acumulou Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm e Yb e *Campomanesia eugenoides* acumulando Dy, Er, Gd, Nd, Pr, Sm e Yb. As outras espécies *Allamanda blanchetti*, *Aspidosperma pyrifolium* e *Senna cana* apresentaram acumulação de menos elementos químicos terras raras.

Observa-se que em alguns casos, as concentrações reportadas estão acima dos valores de referência, demonstrando o potencial de bioacumulação destas espécies, visto que a área de estudo apresenta grau de preservação, distante de fontes de poluição. Logo é possível indicar que o potencial de acumulação destas espécies seja maior em áreas mais modificadas.

Tabela 2 – Espécies potencialmente bioacumuladoras de cobalto e ETRs das caatingas do Parque Nacional do Catimbau

Elemento químico	Espécie acumuladora	Família	Faixa de concentração		n	Referência Markert (1998)*
			Mínima (mg/kg)	Máxima (mg/kg)		
Co	<i>Cynophalla flexuosa</i>	Capparaceae	0,182	14,5	9	0,02-0,5
La	<i>Allamanda blanchetti</i>	Apocynaceae	0,183	0,406	3	0,15-0,25
	<i>Aspidosperma pyriforme</i>	Apocynaceae	0,175	0,260	3	
	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,170	0,888	3	
Ce	<i>Allamanda blanchetti</i>	Apocynaceae	0,415	0,950	3	0,25-0,55
	<i>Aspidosperma pyriforme</i>	Apocynaceae	0,386	0,530	3	
Pr	<i>Allamanda blanchetti</i>	Apocynaceae	0,0164	0,0518	3	0,03-0,06
	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,0207	0,0728	3	
	<i>Campomanesia eugenioides</i>	Myrtaceae	0,0132	0,0200	4	
Nd	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,0923	0,286	3	0,1-0,25
	<i>Campomanesia eugenioides</i>	Myrtaceae	0,0570	0,0783	4	
Sm	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,0218	0,0425	3	0,02-0,04
	<i>Campomanesia eugenioides</i>	Myrtaceae	0,0119	0,0157	4	
Eu	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,00333	0,00427	3	0,005-0,015
Gd	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,0246	0,0419	3	0,03-0,06
	<i>Senna cana</i>	Fabaceae	0,0223	0,0421	3	
	<i>Campomanesia eugenioides</i>	Myrtaceae	0,0136	0,0306	4	
Dy	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,0117	0,0173	3	0,025-0,05
	<i>Campomanesia eugenioides</i>	Myrtaceae	0,00585	0,0109	4	
Ho	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,00212	0,00302	3	0,005-0,015
Er	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,00509	0,00702	3	0,015-0,030
	<i>Campomanesia eugenioides</i>	Myrtaceae	0,00232	0,00556	4	
Yb	<i>Allamanda blanchetti</i>	Apocynaceae	0,00323	0,0903	3	0,015-0,030
	<i>Croton tricolor</i>	Euphorbiaceae	0,00283	0,00359	3	
	<i>Campomanesia eugenioides</i>	Myrtaceae	0,00176	0,00319	4	

*Concentração em mg/Kg; n = número de amostras

França et al. (2002) identificaram espécies arbóreas da Mata Atlântica com elevadas concentrações de elementos químicos nas suas folhas, principalmente bromo, cobalto e ETRs, destacando-se a *Pachystroma longifolium*. Após calcinação, as cinzas das folhas dessas plantas concentraram grande quantidade de elementos traços que potencializaram suas aplicações tecnológicas, constituindo um aditivo sustentável para matrizes poliméricas. Como é o caso do Poli (Cloreto de Vinila), PVC, por exemplo, que por ser um termoplástico extremamente versátil devido à possibilidade de reagir com diferentes aditivos, pôde ser satisfatoriamente aditivado com cinzas de *P. longifolium* e *Esenbeckia leiocarpa* para possível uso em embalagens alimentícias e artefatos médicos (Silva et al., 2015; De carvalho et al., 2019).

Desta forma, é possível propor para estas espécies das caatingas que apresentam potencial de acumulação de Co e ETRs, como uma alternativa sustentável para bioprospecção destes elementos químicos de interesse tecnológico, contribuindo também com a remediação de áreas em reflorestamento das caatingas. Esta técnica de bioprospecção é considerada um investimento de longo prazo, embora sustentável, visto que, existe tempo para o crescimento das plantas, grandes volumes de folhas para a obtenção de quantidades consideráveis dos elementos químicos, além das dificuldades para obtenção de mudas de espécies arbóreas não convencionais.

Conclusões

As técnicas analíticas empregadas GFAAS e ICP-MS apresentaram alto nível metrológico com exatidão e precisão adequada para determinar de elementos químicos em plantas das caatingas. Das 97 espécies de árvores das caatingas investigadas foram identificadas 1 espécie acumuladora de cobalto (*Cynophalla flexuosa*) e 5 espécies de plantas com potencial de bioacumulação de elementos químicos terras raras, destacando-se as espécies *Croton tricolor* e *Campomanesia eugenioides* que acumularam maior quantidade de ETRs. A identificação destas espécies nativas acumuladoras de Co e ETRs contribui para sua utilização como bioprospectoras destes elementos químicos de interesse tecnológico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, à FINEP e à FACEPE pelo apoio financeiro.

Referências

- BOA, T. M. R. F. Níquel e Cobalto. Recursos Minerais De Minas Gerais–Níquel E Cobalto. p. 1: 26, 2018.
- DE CARVALHO, F. H. A.; DE SOUZA, P. F. B.; DA SILVA, L. A.; DE FRANÇA, E. J.; ARAÚJO, E. S.; SANTOS, R. F. S.; AQUINO, K. A. DA S. Study of ashes from *Pachystroma longifolium* leaf as stabilizer for PVC exposed to γ -Irradiation. MACROMOLECULAR SYMPOSIA, v. 383, p. 1800021, 2019.
- ELEMENT, C. A. S. Method 3051A microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Zeitschrift für Analytische Chemie, v. 111, p. 362-366, 2007.
- ELIAS, C.; FERNANDES, E. A. N.; FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S. Native bromeliads as biomonitors of airborne chemical elements in a Brazilian restinga forest. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 278, p. 423-427, 2008.
- FRANÇA, E. J.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. Journal of Alloys and Compounds, v. 344, p. 21-26, 2002.
- ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION. ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO, 2005. 66 p.
- IVANOVA, J.; KORHAMMER, S.; DJINGOVA, R.; HEIDENREICH, H.; MARKERT, B. Determination of lanthanoids and some heavy and toxic elements in plant certified reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 56, p. 3-12, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. 1ª ed. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Science & Business Media, 2007. 561 p.
- MARKERT, B. Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. In: SCHÜÜRMAN, G.; MARKERT, B. Ecotoxicology: Ecological fundamentals, chemical exposure, and biological effects. New York: John Wiley & Sons; Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 1998. p. 165-222.
- NASCIMENTO, A. F. AAS aplicada à quantificação de elementos traços em farinhas de insetos utilizado como alimentos. 2019. 51 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.
- PEREIRA, I. M. S.; AZEVEDO JÚNIOR, S. M.; OLIVEIRA, F. M. P.; SANTOS, L. D. N.; LAS-CASAS, F. M. G. The influence of chronic anthropogenic disturbance and precipitation on endemic birds in a Seasonally Dry Tropical Forest. Journal of Arid Environments, v. 210: 104917, 2023.
- SILVA, L. A.; AQUINO, K. A. DA S.; ARAUJO, E. S.; ABATH, E. R.; SANTOS FILHO, J. M. Influencia do óleo extraído da borra do café no Poli (cloreto de vinila). Revista Iberoamericana de Polímeros, v. 16, n. 5, p. 206–212, 2015.
- SILVA FILHO, C. A. Elementos terras raras na vegetação nativa do Estado de Pernambuco. 2018. 102 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2018, 102p.
- SILVA, A. C. S. Dinâmica de nutrientes durante a regeneração de uma floresta de Caatinga após agricultura de subsistência. 2020. 72 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.