

**Distribuição de cádmio e cromo em plantas aquáticas
utilizando a Espectrometria de Massa Associada a
uma Fonte de Plasma**

Autor: Roberto Henrique Maia Saliba Nassif

Orientador: Prof. Arno Heeren de Oliveira

Área de concentração: Ciências das Radiações

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Roberto Henrique Maia Saliba Nassif

**Distribuição de cádmio e cromo em
plantas aquáticas utilizando a
Espectrometria de Massa Associada a
uma Fonte de Plasma**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Ciências das
Radiações

Orientador: Prof. Arno Heeren de Oliveira

Belo Horizonte
2007



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Distribuição de cádmio e cromo em
plantas aquáticas utilizando a
Espectrometria de Massa Associada a uma
Fonte de Plasma”

ALUNO: Roberto Henrique Maia Saliba Nassif

Comissão Examinadora constituída por:

ORIENTADOR: _____
Prof. Arno Heeren de Oliveira

Dra. Andréa Vidal Ferreira

Prof. Dr. Clemente José Gusmão Carneiro da Silva

Dra. Jane Lima dos Santos

Área de concentração: Ciências das Radiações

*À minha mãe Maria de Fátima.
Aos meus familiares
e aos meus amigos.*

Agradecimentos

A Deus.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Ao Departamento de Engenharia Nuclear (DEN/UFMG), pelo apoio.

Aos professores e funcionários do DEN, pela ajuda na minha formação e pela competência como foi exercida.

Agradeço, em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira, pela confiança, orientação e paciência, e ao Prof. Dr. Clemente José Gusmão Carneiro.

Ao Service Central d'Analyse SCA do CNRS em Lyon, França, onde nos foram disponibilizados os equipamentos para a análise das amostras, e à Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), em Ilhéus Bahia, pela coleta das amostras e suporte técnico.

Aos colaboradores diversos, como Dr. José Roberto da S. Maia (UFV), Dra. Francisca Lucia de Lima (UFMG), Dra. Obede Borges Faria (UNESP), Liana (USP), e outros que com suas valiosas informações ajudaram neste trabalho.

Aos mestrandos e mestres, hoje meus amigos do DEN: Paulo, Marcos Abrandes, Márcia Flávia, Valéria Cuccia, Flavia, Andréa, Renato, Cristina, Ireda, Guilherme, Danilo, Nayara, Michel, Maria de Fátima e ao Eduardo, pelas horas de estudo, apoio e descontração.

Aos meus amigos que colaboraram para a realização deste trabalho: Adriana Cardoso, Maria José, Márcia (CEFET), Thessa (CNEN/CDTN), Elton (CNEN/CDTN), Wellington, Sidney, Renato e Celma.

Aos meus amigos Julius, Marcos, Marcelo, Fernando, Luiz, Gislene e Adriana Estrela.

Aos meus pais, Roberto Afonso Nassif e Maria de Fátima Maia Saliba Nassif.

Aos meus irmãos, Carlos Eduardo, Ana Carolina, Álvaro Afonso e Otávio Augusto.

A todos que participaram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia,
jamais voltará ao seu tamanho
original.”

Albert Einstein

Resumo

Neste trabalho foi estudada a distribuição de cromo e cádmio em quatro espécies de plantas aquáticas: *Alternanthera philoxeroides*, *Borreria scabiosoudes*, *Eichhornia crassipe* e *Polygonum ferrugineum*, coletadas no rio Cachoeira, região sul do Estado da Bahia. Esses metais pesados não são biodegradáveis e entram na cadeia alimentar de várias maneiras, causando ações tóxicas, de efeito progressivo, nos seres humanos. A análise para detecção e quantificação destes elementos foi realizada, utilizando, no caso do cádmio, a Espectrometria de Massas Associada a uma Fonte de Plasma (ICP-MS) e, para o cromo, devido às interferências, foi utilizada a Espectrometria de Massa de Alta Resolução Associada a uma Fonte de Plasma (HR-ICP-MS). As plantas foram cultivadas em casa de vegetação por 30 dias e submetidas a uma solução hidropônica com adição de Cr^{+3} e Cd^{+2} na forma de sal de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$), em concentrações de 25 e 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. As concentrações dos metais foram determinadas na raiz, caule, folha e parte aérea das plantas estudadas. Verificou-se que mais de 80% do Cr e do Cd se concentram nas raízes. Foi estudada também a distribuição dos outros elementos (Fe, Mg, Mn, Al, Zn e Ba) que compõem a solução hidropônica. As análises mostraram que 88% do Al, Fe e Mn concentraram-se na raiz e 60% do Ba. O Mg está bem distribuído nas partes das plantas (raiz, caule e folha), porém, apresenta uma maior concentração nas folhas, e o Zn, apresenta-se distribuído igualmente em todas as partes das plantas. O estudo mostrou, também, as potencialidades dessas espécies de macrófitas como espécies fitorremediadoras, principalmente como rizofiltradoras e fitoestabilizadoras.

Palavras-chave: Bioacumulação; Metais pesados; ICP-MS; HR-ICP-MS; Plantas aquáticas

Abstract

This study was about the distribution of Cr and Cd in four species of aquatic plants: *Alternanthera philoxeroides*, *Borreria scabiosoudes*, *Eichhornia crassipes* e *Polygonum ferrugineum*, collected from the Cachoeira river, in the southern part of Bahia State. These heavy metals are not biodegraded and go to the alimentary Chains in many ways, causing toxic actions with progressive effect in human beings. The analysis for detection and quantification of these elements was realized using, in the case of cadmium, the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS), and in the case of chromium, due to interferences, was utilized the High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS). The plants were transferred to the greenhouse and grow in hydroponic solutions with addition of Cr⁺³ and Cd⁺² in a form of chromium salt (CrCl₃.6H₂O) and cadmium (CdCl₂.5/2H₂O), at concentrations of 25 and 50mg.L⁻¹, for 30 days. The concentrations of metals were determined in the root, stalk, leaf and aerial plants parts of studied plants. It was verified that more than 80% of Cr and Cd are concentrated in the roots. This paper also investigated the distribution of others elements (Fe, Mg, Mn, Al, Zn and Ba), that compose the hydroponic solution. 88% are concentrated in the roots for Al, Fe and Mn, and barium 60%, yet, Mg is well distributed in all parts of plants (root, stalk and leaf), yet, presents immense distribution in the leaves and Zn is equally distributed in all parts of plants. This present investigation shows us the potential of aquatic macrophyte as phytoremediations species, mainly as rhizofiltrations and phytoestabilizations.

Keywords: Bioacumulation; Heavy Metals; ICP-MS; HR-ICP-MS; Aquatic plants

Lista de figuras

1-	Localização do rio Cachoeira	20
2 -	<i>Alternanthera philoxeroides</i> , <i>Borreira scabiosoudes</i> , <i>Eichhornia crassipe</i> e <i>Polygonum ferrugineum</i> .	22
3 -	Esquema do ICPMS.	26
4 -	Esquema da geometria reversa Nier-Johnson de um HR-ICP-MS.	26
5 -	Limites de detecção do ICP-MS em $\mu\text{g.L}^{-1}$	27
6 -	Distribuição do cádmio na <i>Alternanthera philoxeroides</i> na concentração de 25mg.L^{-1}	31
7 -	Distribuição do cádmio na <i>Alternanthera philoxeroides</i> na concentração de 50mg.L^{-1}	32
8 -	Distribuição do cromo na <i>Alternanthera philoxeroides</i> na concentração de 25mg.L^{-1}	32
9 -	Distribuição do cromo na <i>Alternanthera philoxeroides</i> na concentração de 50mg.L^{-1}	32
10 -	Distribuição do cádmio na <i>Borreira scabiosoudes</i> na concentração de 25mg.L^{-1}	33
11 -	Porcentagem de cádmio na <i>Borreira scabiosoudes</i> na concentração de 50mg.L^{-1}	34
12 -	Distribuição do cromo na <i>Borreira scabiosoudes</i> na concentração de 25mg.L^{-1}	34
13 -	Distribuição do cromo na <i>Borreira scabiosoudes</i> na concentração de 50mg.L^{-1}	34
14 -	Distribuição do cádmio na <i>Eichhornia crassipe</i> na concentração de 25mg.L^{-1}	35
15 -	Distribuição do cádmio na <i>Eichhornia crassipe</i> na concentração de 50mg.L^{-1}	35
16 -	Distribuição do cromo na <i>Eichhornia crassipe</i> na concentração de 25mg.L^{-1}	36
17 -	Distribuição do cromo na <i>Eichhornia crassipe</i> na concentração de 50mg.L^{-1}	36
18 -	Distribuição do cromo na <i>Polygonum ferrugineum</i> na concentração de 25mg.L^{-1}	37
19 -	Distribuição do cromo na <i>Polygonum ferrugineum</i> na concentração de 50mg.L^{-1}	37

Lista de tabelas

1-	ICP-MS: condições de operação	25
2 -	HR-ICP-MS: condições de operação	25
3-	Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nas plantas que foram separadas como testemunhas	28
4-	Concentração dos elementos que foram determinados da solução hidropônica	29
5-	Concentrações médias dos elementos da solução hidropônica	30
6 -	Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da <i>Alternanthera philoxeroides</i>	31
7 -	Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da <i>Borreira scabiosoudes</i>	33
8 -	Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da <i>Echhornia crassipe</i>	35
9 -	Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da <i>Polygonum ferrugineum</i>	37
10-	Concentração dos metais nas plantas segundo outros estudos	38

Sumário

Introdução	1
Capítulo 1 – Revisão bibliográfica	4
1.1 Metais pesados	4
1.1.1 Danos ao meio ambiente e à saúde	4
1.2 Os oligoelementos	5
1.3 Cromo	6
1.3.1 Características químicas	6
1.3.2 Toxicidade do cromo	6
1.3.3 Efeitos do cromo nas plantas	7
1.4 Cádmio	8
1.4.1 Características químicas	8
1.4.2 Efeitos tóxicos	9
1.5 Poluição por cádmio e cromo	10
1.6 Estudo da acumulação de metais pesados em plantas	12
1.6.1 O interesse no estudo	12
1.6.2 A distribuição dos metais em plantas aquáticas	12
1.6.3 Utilização das técnicas de bioacumulação para a recuperação e a redução de poluentes no meio ambiente	16
1.7 Métodos de análise	17
Capítulo 2 – Materiais e métodos	19
2.1 Caracterização da área de estudo	19
2.2 Espécies de plantas estudadas	20
2.3 Coleta das amostras	23
2.4 Preparação das amostras	24

2.5 Método de análise	25
2.6 Limites de detecção	27
Capítulo 3 – Resultados e discussão	28
3.1 Parâmetros físico-químicos	28
3.2 . Distribuição dos teores de cádmio e cromo nas plantas testemunhas	28
3.3 Distribuição das concentrações dos elementos nas plantas submetidas à solução hidropônica	29
3.4 Distribuição dos teores de cádmio e cromo nas plantas estudadas	30
Conclusões	40
Referências bibliográficas	42

Introdução

A reserva de água no planeta é constituída de 97,3 % de água salgada e 2,7% de água doce, vital para a sobrevivência dos seres vivos. Levando-se em consideração que esse volume inclui as águas não utilizáveis para qualquer atividade humana e que a distribuição dessa água ocorre de maneira extremamente irregular, a contaminação dos recursos hídricos torna-se hoje um grande problema.

Existem várias formas de contaminação das águas dos rios, dentre elas a contaminação por metais pesados, decorrente das atividades industriais, agrícolas e domésticas, além dos processos naturais. Esses metais, não biodegradáveis, entram na cadeia alimentar de várias maneiras, causando efeitos tóxicos progressivos nos seres vivos ao longo da vida.

Com o aumento da população humana no planeta e, conseqüentemente, do uso da água, na agropecuária, e em outros setores, tornou-se necessário fazer um saneamento básico de qualidade para o atendimento dos padrões de potabilidade (CETESB, 2001). Uma das formas da contaminação das águas é através dos solos, devido à saturação (MOREIRA-NODERMANN, 1987), quando as concentrações de elementos ou substâncias de interesse ambiental estão acima de um dado limite, denominado valor de intervenção, resultando em risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana (CETESB, 2001).

Um desses elementos é o cromo (Cr, Z = 24, A = 51,996 uma). Ele possui estados de oxidação de 2⁻ a 6⁺, mas somente o estado elementar e os estados 2⁺, 3⁺ e 6⁺ são de interesse para estudos. O Cr tem uso primário metalúrgico na produção de ligas que são usadas em aço inox e outros produtos especializados. Os cromitos são primeiramente convertidos em dicromato de sódio e depois usados na manufatura de ácido crômico, pigmentos e agentes tânicos para couro. Ocorre emissão de Cr também na queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos, na aplicação de fertilizantes e pesticidas na agricultura. As descargas destes resíduos nos rios, de curtumes clandestinos, principalmente, vêm provocando efeitos danosos ao ambiente e à própria vida humana. O Cr é considerado essencial para o

metabolismo normal do organismo humano (oligoelemento), mas nos estados trivalente, Cr^{+3} , e hexavalente, Cr^{+6} , são tóxicos, sendo este mais tóxico para os seres vivos. A exposição aguda, além de ações carcinogênicas, pode ocasionar hemorragias internas, dermatites, problemas respiratórios e alergias (CETESB, 2001; ALBERT, 1985; LARINI, 1987).

Outro elemento de interesse ambiental é o cádmio (Cd, Z = 48, A = 112,40 uma), o qual é metálico, e raramente encontra-se no estado puro. O íon livre do metal, Cd^{+2} , é a forma mais disponível às espécies aquáticas e a mais tóxica. Ele é usado em galvanoplastia, ligas para proteção contra corrosão, manufatura de baterias (material do eletrodo), alguns biocidas, e em larga escala como pigmento de pinturas, revestimentos e plásticos. As descargas de resíduos de Cd nos rios, principalmente da manufatura de baterias clandestinas, vêm provocando efeitos danosos ao ambiente e à própria vida humana. A exposição aguda por inalação de óxido de cádmio resulta em pneumotites sérias, como edema pulmonar, podendo ser letal, e, se ingerido, causa gastroenterites. Ele pode também provocar náuseas, vômitos, salivação, câimbra e ações carcinogênicas (CETESB, 2001).

Há, portanto, grande interesse não somente em determinar possíveis contaminações desses elementos, como também encontrar meios que possibilitem a descontaminação de cursos d'água. As espécies vegetais, de modo geral, apresentam grande variação quanto à absorção de metais pesados. As macrófitas aquáticas são utilizadas como plantas fitorremediadoras de metais em ambientes terrestres ou aquáticos. Com isso, várias macrófitas bioacumuladoras têm sido estudadas e sugeridas como alternativas para solução desses problemas.

A bacia hidrográfica do rio Cachoeira, no estado da Bahia, cuja área de abrangência é muito extensa (4.200 Km^2), engloba diversos municípios incluindo Itabuna e Ilhéus. Esta bacia é formada pelos rios Salgado, Colônia e Cachoeira. O rio principal, o Cachoeira, tem 50 km de extensão (FIDELMAN, 2004). Ao longo do rio Cachoeira, encontram-se curtumes e fábricas de baterias clandestinas, cujas descargas tóxicas contêm altas concentrações de Cr^{+3} , Cr^{+6} e Cd^{+2} (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

Nessa região, podemos encontrar várias espécies de macrófitas aquáticas, principalmente *Borreira scabiosoudes*, *Alternanthera philoxeroides*, *Polygonum ferrugineum* e *Eichhornia crassipe*. As três primeiras espécies são classificadas como emergentes e a última como flutuante.

O objetivo deste trabalho é estudar o potencial de bioacumulação do Cr e Cd destas plantas e a distribuição das concentrações destes elementos nas diversas partes dessas plantas.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 Metais pesados

Os metais pesados são um grupo de elementos químicos, que apresentam uma densidade relativamente alta e certa toxicidade para o ser humano. Sua presença no solo se apresenta como um componente natural ou como um resultado da atividade humana (GARBUSU e ITZIAR, 2001).

O termo “metal pesado” às vezes se emprega em função da densidade. Por exemplo, metais de densidade maior que $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ são considerados metais pesados. Outros critérios empregados são o número atômico maior que 20 (MARQUES *et al.*, 2002) e o peso atômico. Eles podem ser encontrados na forma elementar ou formando compostos (BRADY e HUMISTON, 1986; FELTRE, 1988, PINO, 2005; WEBELEMENTS, 2005). A toxidez dos metais se deve a sua habilidade para se ligar a moléculas de proteínas (KAR e SAHOO, 1992) e prevenir a replicação do DNA e subsequente divisão das células. Para evitar problemas de saúde, é essencial remover esses metais pesados tóxicos da água antes de disponibilizá-la. A poluição devida aos metais tóxicos é proveniente, na maioria dos casos, do despejo desses metais nos efluentes líquidos originados das várias atividades industriais, agrícolas, domésticas etc. (LORA, 2002).

1.1.1 Danos ao meio ambiente e à saúde

Dentre os vários metais, o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd), o cromo (Cr) e o arsênio (As), dependendo de sua forma química, são altamente tóxicos aos seres humanos, mesmo quando presentes em baixas concentrações, e respondem pela maioria dos problemas de saúde, devido à poluição do meio ambiente (WHO, 1996). Como esses elementos não são biodegradáveis, eles entram na cadeia alimentar por diversas maneiras, causando ação tóxica progressiva, devido à acumulação em diferentes órgãos

durante a vida e à longa exposição ao ambiente contaminado (BARBOSA, 2005). Em ambientes aquáticos, alguns metais tóxicos, dependendo de suas concentrações, podem causar danos a esse ecossistema, como, por exemplo, mortalidade de peixes, plânctons, crustáceos e moluscos (GUILHERME, 2005).

A concentração e o acúmulo de metais nos tecidos da planta dependem de sua disponibilidade na solução do solo, pois a concentração desses na raiz e na parte aérea cresce com o aumento da sua concentração na solução do solo. As espécies tolerantes geralmente acumulam maiores concentrações de metais na raiz do que na parte aérea (BAKER, 1987; VERKLEIJ e PRAST, 1989). Isso indica que as plantas que crescem nessas condições não conseguem evitar a absorção dos metais, mas limitam sua translocação (BARBOSA, 2005).

1.2 Oligoelementos

Os oligoelementos são metais e metalóides que têm densidade alta, sendo indispensáveis para o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas (AGUIAR *et al.*, 2002). Porém, em maiores concentrações podem ser tóxicos aos organismos vivos.

Sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), selênio (Se) e molibdênio (Mo) são elementos essenciais à fisiologia humana (SCHOEDER, 1966). Por exemplo, na legislação, estabelecida pelo Serviço de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, no caso do cromo, a quantidade máxima ingerida não pode ultrapassar 200 mg.dia^{-1} , (SOARES, 2004) e, para o cádmio, este limite é de 1.0 mg.Kg^{-1} (EU, 2001).

1.3 Cromo

1.3.1 Características químicas

O cromo tem sua denominação originada do grego *chroma*, “cor”. Cromo é um elemento químico, pertencente ao grupo VIa da tabela periódica. Metal cinza, duro e quebradiço, apresenta fraco comportamento magnético. Possui três estruturas hidratadas cristalinas diferentes, denominadas alfa, beta e gama. À temperatura ambiente, não sofre ação de agentes corrosivos, tais como a água-régia e o ácido nítrico, mas dissolve-se lentamente em ácido clorídrico ou sulfúrico diluído. Em seu estado natural, o cromo apresenta quatro isótopos estáveis, nas proporções de 83,76% de cromo, 52; 9,55%, de cromo 53; 4,31% de cromo 50; e 2,38% de cromo 54 (LENNTECH, 2005).

O Cr é um dos sete elementos mais abundantes na terra (KATZ e SALEM, 1994). Ele é distribuído extensamente na crosta terrestre, em uma concentração média de aproximadamente 100 mg.kg⁻¹. Entretanto, níveis mais elevados são encontrados em sedimentos de embasamentos ricos em cromo.

Os compostos de Cr⁶⁺ não são naturais, sendo que estes penetram através das membranas biológicas e são reduzidos para Cr³⁺ causando danos à estrutura celular (PAULINO, 1993).

1.3.2 Toxicidade do cromo

O grau de toxicidade do cromo pode variar com seu estado de oxidação (PAULINO, 1993). Os compostos de Cr⁶⁺ são mais nocivos que os compostos de Cr³⁺ (MARSHALL, 1973), em ambientes aquáticos, dependendo das espécies, do tempo de exposição e de fatores ambientais, como temperatura, pH, oxigênio dissolvido e dureza. Nas plantas, sintomas de toxicidade visíveis causados por níveis excessivos de cromo são: diminuição de crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas e, em algumas culturas, folhas com manchas vermelho-amarronzadas contendo áreas de necrose (RICHARD e BOURG, 1991). Para a saúde humana, concentrações anormais de Cr nos estados tri e hexavalente podem causar

problemas respiratórios, debilitação no sistema imunológico, dano aos rins e fígado, alteração do material genético, câncer do pulmão e morte (ICPS INCHEM, 1988). Segundo Baxter (1983), esse metal está presente na agricultura em fertilizantes e pesticidas.

A fitotoxicidade por Cr^{3+} foi descrita por Barceló *et al.*, (1985), que evidenciou que complexas formações de Cr^{3+} com ácidos orgânicos podem desempenhar um importante papel nos efeitos inibitórios e estimulantes do Cr^{3+} na translocação de diferentes nutrientes minerais.

Segundo a resolução do CONAMA, número 20 de 1986, o Cr^{3+} presente em efluentes industriais deve obedecer a dois limites de concentração: $2,0\text{mg.L}^{-1}$, para efluente tratado, e $0,5\text{ mg.L}^{-1}$, para águas de uso doméstico, recreativo e de proteção de comunidades aquáticas – limite este bastante baixo e que, portanto, necessita de rigoroso controle.

1.3.3. Efeitos do cromo nas plantas

Estudos em raízes de plantas afetadas por Cr mostraram incremento do crescimento de pêlos e aumento do tecido cortical (SUSEELA *et al.*, 2002). O decréscimo no crescimento das raízes ocorre em função da toxicidade do Cr, que pode causar inibição da divisão celular, alongamento das raízes ou a extensão do ciclo celular. Estudos realizados por Guillizzoni *et al.* (1984) verificaram que o Cr^{3+} em concentração de até $0,05\text{ mg.L}^{-1}$ proporcionou o crescimento da parte aérea da *Myriophyllum spicatum*, enquanto concentrações acima de $1,0\text{ mg.L}^{-1}$ produziram diminuição do comprimento do caule, da biomassa e das taxas fotossintéticas. Staves e Knaus (1985) mostraram que concentrações de Cr^{3+} superiores a $1,0\text{ mg.L}^{-1}$, depois de 8 dias de exposição, resultaram em diminuição do crescimento, em lentilha d'água do gênero *Lemna* e *Spirodella*.

Lytle *et al.* (1998) encontraram altas quantidades de Cr nas raízes, e quantidades menores nas folhas. Segundo os autores, este fenômeno deve estar relacionado a ligantes de oxalato. A precipitação do cromo encontrado nos vacúolos das células da raiz conduz a uma baixa translocação do metal das

raízes para o broto com menos dano. Em resposta à pressão de metais pesados, as células das plantas podem recorrer a vários mecanismos de defesa, incluindo a rejeição, imobilização, quelatação e compartimentação de íons de metais.

Em plantas medicinais, o acúmulo de metais pesados, freqüentemente está associado à deteriorização dos componentes ativos, por exemplo, a *Salvia sclarea*, quando contaminada por Cr^{6+} . Esta espécie é uma planta medicinal largamente difundida, renomada por seu óleo, usado em produtos farmacêuticos, alimentícios, cosméticos e bebidas (CORRADI *et al.*, 1993).

1.4 Cádmio

1.4.1 Características químicas

O cádmio foi descoberto por Friedrich Strohmeyer, na Alemanha, em 1817. Seu nome em latim, *cadmia*, e em grego *kadmeia*, significa "calamina", denominação dada antigamente ao carbonato de zinco.

O cádmio é raramente encontrado em seu estado puro, apresentando-se no estado sólido à temperatura ambiente (25°C), com número atômico 48, massa atômica de 112,411 uma densidade relativa de 8,65 g.cm^{-3} a 20°C. Ele é um metal altamente tóxico e é subproduto da extração de zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2005).

Em seu estado natural, o cádmio apresenta seis isótopos estáveis, nas proporções de 0,59%, de ^{108}Cd ; 12,49%, de ^{110}Cd ; 12,8% de ^{111}Cd ; 24,13% de ^{112}Cd ; 28,73% de ^{114}Cd ; e 7,49% de ^{116}Cd .

O cádmio é distribuído extensamente na crosta da terra numa concentração média de aproximadamente 0,1 mg.kg^{-1} . Seu estado de oxidação mais comum é o Cd^{+2} , mas pode apresentar o estado de oxidação Cd^{+1} , que é muito instável. O Cd^{+2} é o íon mais disponível à espécie aquática, sendo o mais tóxico (SUNDA *et al.*, 1978; BORGMANN, 1983; PART *et al.*, 1985; SPRAGUE, 1985).

1.4.2 Efeitos tóxicos

Vários estudos foram iniciados para investigar a química do cádmio na água e sua absorção/extração pelas plantas (SOLTAN e RASCHED, 2001; ZURAYK. *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2001). Metal altamente tóxico, ele é freqüentemente descartado de forma inapropriada no ambiente, podendo atingir o solo, o meio aquático ou o ar, através da queima de resíduos urbanos, de combustíveis fósseis, fertilizantes e agrotóxicos, poluindo, assim, o meio ambiente e ocasionando danos ao ecossistema (PINO, 2005). A intoxicação por esse metal pesado pode causar problemas específicos, dependendo do tipo de contaminação ocorrida: quando a intoxicação se dá por meio das vias aéreas, pela inalação da poeira de Cd, podem ocorrer problemas no trato respiratório e nos rins, podendo levar à morte; no caso de intoxicação via oral, pela ingestão de uma quantidade significativa de Cd, pode haver envenenamento imediato, danos ao fígado, aos rins e alterações genéticas (BRADY e HUMISTON, 1986; WEBELEMENTS, 2005; WHO, 1992; TAKENAKA *et al.*, 1983; OLDIGES, 1989). Nas plantas, os efeitos do Cd²⁺ estão relacionados com o fator de translocação e distribuição (BARCELÓ *et al.*, 1986b; DORN *et al.*, 1987; CORRADI *et al.*, 1993). Segundo Qian *et al.* (1999), os íons de Cd²⁺ parecem ser eficientemente absorvidos pelas raízes das plantas, sendo seu transporte para outras partes, muito baixo. Além disso, o cádmio pode causar diminuição do crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas (HUTCHINSON e CZYRSK, 1975), necrose nos tecidos (MAINE *et al.*, 2000) e danos em sistemas metabólicos ou na síntese das proteínas (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

Segundo a resolução do CONAMA (número 20 de 1986), o cádmio presente em efluentes industriais deve obedecer a duas condições-limite de concentração: 0,2 mg.L⁻¹ no efluente tratado e 0,001mg.L⁻¹ para águas de uso doméstico, recreativo e de proteção de comunidades aquáticas. Muitos países usam como padrão de potabilidade a recomendação da Organização Mundial da Saúde, de 0,005 mg.L⁻¹ (CETESB, 2001).

Existem também complexos que podem ser formados com o Cd, de modo que ele não se torne tóxico para a planta. O transporte de metais é explicado a partir do sistema fisiológico molecular da planta. Alguns tipos de transportes estudados são os realizados por proteínas transportadoras, por enzimas, e por complexação de metais (MEAGHER, 2000).

Segundo Meagher (2000) e Peralta-Videa *et al.* (2004), plantas tratadas com agrotóxicos à base de Cd capturaram mais Ca, K, Mg e P do que aquelas cujo tratamento é feito sem Cd, ou seja, plantas tratadas com Cu ou Zn.

Hutchinson e Czyrsk (1975) expuseram duas macrófitas aquáticas flutuantes, a *Lemna minor* e a *Salvinia natans*, em concentrações do cádmio entre 0,01 e 1,0 mg.L⁻¹ por 3 semanas. Eles notaram que o crescimento foi reduzido para todas as concentrações, mas em especial para concentrações acima de 0,05 mg.L⁻¹, e também que houve perda da coloração verde em consequência da presença do cádmio, sendo que para concentrações de 0,5 e 1,0 mg.L⁻¹ as plantas *Lemna minor* morreram.

Em um estudo, Nir *et al.* (1990) expuseram *Eichhornia crassipe* a concentrações de cádmio de 0; 0,05; 0,1; 0,4 e 1,0 mg.L⁻¹ por 7 dias. Observou-se que, para 0,1 mg.L⁻¹ não houve nenhum efeito significativo no ganho da biomassa fresca ou seca ou no índice da fotossíntese. Para concentrações de 0,4 e 1,0 mg.L⁻¹ houve redução significativa da biomassa. A fotossíntese nas folhas diminuiu com o tempo, nas plantas expostas a 0,4 mg. L⁻¹. Após 3 semanas da exposição, os níveis da fotossíntese eram 75% mais baixos do que em plantas do controle.

1.5 Poluição por cádmio e cromo

A contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados causa perturbações no funcionamento natural do ecossistema (VALITUTTO, 2004). A expansão das atividades industriais e agrícolas tem provocado crescente pressão sobre os recursos naturais, acarretando situações de conflito em algumas áreas, principalmente com relação aos recursos hídricos.

Os metais pesados chegam aos cursos d'água via intemperismo, assim como por descarga direta de efluentes domésticos e industriais (curtumes, mineração, fundição, refinamentos, fábricas etc.), uso de fertilizantes e pesticidas na lavoura, incineração de resíduos urbanos e industriais, etc. O acúmulo dos diversos elementos tóxicos nos ambientes aquáticos vem provocando efeitos danosos ao ambiente e pode constituir um risco potencial à vida, em virtude da possibilidade de contaminação do ar, do solo, do sedimento, da vegetação e das águas (JORDÃO, 1983).

O crescimento industrial é responsável pela introdução, cada vez maior, de metais em compartimentos do meio ambiente, o que tem despertado o interesse pelo estudo da dinâmica e interação desses elementos com o ambiente (BARBOSA, 2005). O aumento da entrada de metais pesados no ambiente, inclusive com a introdução desses elementos nos solos através de insumos agrícolas ou deposições atmosféricas, tem causado crescente e pertinente preocupação quanto à incorporação desses contaminantes na cadeia alimentar mediante sua absorção pelos vegetais, o que pode ocasionar graves problemas aos animais, especialmente ao homem (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Estudos recentes mostraram que parte da bacia hidrográfica do rio Cachoeira, na região sul da Bahia, encontra-se poluída por metais pesados (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Dentre eles, o cádmio, que teve uma concentração acima do limite em alguns pontos do rio e o cromo, que teve uma concentração de até 200 vezes maior que o limite determinado pela resolução CONAMA (número 20 de 1986). Estes metais não são biodegradáveis e podem entrar na cadeia alimentar por diferentes maneiras, causando ação tóxica progressiva em função da acumulação nos diferentes órgãos durante a vida e o tempo de exposição ao ambiente contaminado. Os estudos realizados por (SEVERO *et al.*, 2000) e (OLIVEIRA *et al.*, 2000) mostraram que alguns macros e microinvertebrados coletados no rio Cachoeira apresentaram altos índices de contaminação por cromo, cádmio e cobre.

1.6 Estudo da acumulação de metais pesados em plantas

1.6.1 O Interesse no estudo

Há um interesse no uso de plantas aquáticas vasculares para a remoção de poluentes de efluentes domésticos e industriais. Plantas de superfícies aquáticas, como aguapé (*Eichhornia crassipes*) e alface d'água (*Pistia stratiotes*), têm demonstrado grande potencial como filtros biológicos para absorção de poluentes, incluindo metais pesados e materiais orgânicos (JAMIL *et al.*, 1987). A remoção de metais pesados de efluentes líquidos ocorre principalmente por troca iônica. No caso das plantas aquáticas, o radical orgânico responsável é o grupo carboxila (R-COO⁻). No meio natural, esse sítio se encontra ocupado por cátions que existem em maior concentração no ambiente, como H⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Fe⁺². Porém, quando em contato com íons como Cu⁺², Zn⁺², Ni⁺², Cd⁺², Pb⁺², Cr⁺³, existe uma tendência química de ocorrer a substituição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos pelos metais de transição (SCHNEIDER e RUBIO, 1999; SCHNEIDER *et al.*, 2001).

A idéia de introduzir algumas plantas que hiperacumulam metais foi iniciada em 1983, quando se observou que em solos contaminados houve o crescimento de plantas que antes da contaminação não se desenvolviam (CHANEY, 1983; CHANEY *et al.*, 1997).

A atenção foi focada na capacidade hiperacumuladora das plantas de elementos fitotóxicos que podem acumular concentrações 100 vezes maiores do que aquelas não-acumuladoras (SALT *et al.*, 1998; CHANEY *et al.*, 1997; RASKIN e ENSLEY, 2000).

1.6.2 A distribuição dos metais em plantas aquáticas

A habilidade que as plantas aquáticas possuem de remover metais pesados em soluções é bem documentada e, na maioria dos casos, os metais são concentrados nas raízes e o processo de translocação para as partes aéreas é normalmente lento (LOW e LEE, 1990).

A capacidade de bioacumulação de Zn, Co, Fe e Cr, na parte aérea e na raiz da *Eichhornia crassipes* foi estudada por Zaranyika *et al.* (1994). Nesse estudo, utilizando a espectrofotometria de absorção atômica, os autores obtiveram resultados significativamente mais altos nas raízes para todos os metais, com exceção do Ni, cujas concentrações foram semelhantes nas duas partes. A bioacumulação foi maior na raiz (~70%) do que na parte aérea para todos os elementos, na seguinte seqüência: Co < Zn < Cr < Fe.

Sedimento e macrófitas aquáticas foram usados por Sawidis *et al.* (1995) como indicadores para descrever o tipo de contaminação em ambientes aquáticos. Os autores observaram nesse estudo que Pb, Cu e Ni apresentaram concentrações maiores em amostras de sedimento, enquanto os teores de Mn, Cd e Zn foram maiores nas plantas. A concentração média de metais pesados no sedimento e nas plantas aquáticas foi, nesta ordem: Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd. Assim sendo, os autores mostraram que a acumulação depende intrinsecamente do tipo de metal e, portanto, é necessária atenção quanto à escolha da planta a ser usada como bioindicadora. Algumas diferenças na bioacumulação foram observadas entre espécies de planta para as mesmas condições do meio. Em geral, a raiz acumulou mais do que as folhas, enquanto o caule e flores acumularam menos. A diferença na distribuição do metal pode ser atribuída ao metabolismo de acumulação nas várias partes da planta.

O girassol (*Helianthus annuus L.*) e a mustarda Indiana (*Brassica juncea Czern.*) são plantas terrestres, com mais possibilidade de remover o metal na água. As raízes da mustarda Indiana (*Brassica juncea Czern.*) são eficazes na remoção de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn e o girassol remove Pb, U, Cs e Sr (DUSHENKOV *et al.*, 1995, 1997).

Qian *et al.* (1999) estudaram a distribuição de Cd em três espécies de plantas, a *Eichhornia crassipes*, a *Myriophyllum brasiliense* e a *Polygonum hydropiperoides*. Essas espécies foram submetidas a uma solução de 10mg.L⁻¹ de Cd em um meio hidropônico e analisadas após dez dias. A *Eichhornia crassipes* mostrou que é capaz de acumular até 6,0gkg⁻¹ de Cd de peso seco da planta. A *Myriophyllum brasiliense* apresentou acumulação de Cd nas raízes cerca de 1000 vezes maior do que a das testemunhas. A *Polygonum hydropiperoides* concentrou 94% de Cd nas raízes.

Oliveira *et al.* (2001), estudando a *Eichhornia crassipes* e a *Salvinia auriculata* tratadas com solução nutritiva de Hoagland nº 1 com concentrações em Cd de 20,0 µM, verificaram que a *Eichhornia crassipes* absorveu mais Cd do que a *Salvinia auriculata*, porém cerca de 80% de todo o Cd foi absorvido nas raízes destas plantas.

Maine *et al.* (2000) analisaram a *Hydromistia stolonifera*, a baixas temperaturas (10-15°C), contaminadas com cádmio, ao longo de 21 dias de intoxicação. Eles verificaram que a planta não é uma boa remediadora de Cd, pois a quantidade do metal absorvida foi muito baixa. Eles também analisaram a *Pistia stratiotes*, que apresentou melhor desempenho na fitorremediação, pois, além de ter alta tolerância ao Cd, ela absorveu maior quantidade do metal do que a *Hydromistia stolonifera*.

Naqvi e Rizvi (2000) realizaram uma pesquisa com o objetivo de estudar a acumulação do cromo e do cobre nas raízes e brotos da *Alternanthera philoxeroides*. As plantas foram agrupadas e submetidas a diferentes concentrações (1,0 mg kg⁻¹ e 10,0 mg kg⁻¹) de Cr e Cu. O estudo mostrou que as plantas acumularam mais metais na raiz do que no broto. A quantidade média de metal acumulada na raiz das plantas expostas foi 88,6% de Cr e 96,5% de Cu. Já o estudo para a determinação da bioacumulação simultânea do Cr e Cd na *Alternanthera philoxeroides* e na *Borreria scabiosoides*, expostas a soluções hidropônicas durante dois meses, em concentrações de 0, 25, 50 mg.L⁻¹, mostrou que elas acumularam em média 70% de Cr⁺³ e 93% de Cd⁺² nas raízes.

Barceló *et al.* (1986a), estudando uma *Phaseolus vulgaris L.cv.* com uso de uma solução de Cr⁺⁶ de 25 a 100 mg.L⁻¹, mostraram que o Cr foi absorvido 80% na raiz e uma pequena quantidade nas outras partes. Souza *et al.* (2004), analisando a *Polygonum ferrugineum* e a *Alternanthera philoxeroides*, utilizando o HR-ICP-MS, mostraram que estas plantas são tolerantes ao Cd e ao Cr e que a maior concentração destes metais acumula-se na raiz. Eles observaram também que a *Polygonum ferrugineum* acumula o Cd na parte aérea, onde são feitas as trocas gasosas.

A capacidade de remoção de Cd, por um grupo de macrófitas flutuantes, também foi estudada por Maine *et al.* (2000) com o método de análise ICP-MS.

Apesar da alta eficiência na absorção de Cd apresentada por todas as espécies, os melhores resultados foram obtidos com a *Pistia stratiotes*, que apresentou remoção de até 74% nas primeiras 24 horas, tendo o Cd se concentrado na raiz. Além disso, os autores observaram também que parte do Cd foi translocado para a parte aérea da planta nessas 24 horas.

A bioacumulação de Cd, Zn e Fe em quatro espécies de planta da família das Anaranthaceae foi estudada por Prasad (2001). Essas espécies cresceram no lodo dos esgotos dos afluentes poluídos do rio Musi, na cidade de Hyderabad, na Índia. A quantidade média de Cd encontrada na *Alternanthera philixeroide* foi de 36% nas raízes e 32% no caule e nas folhas. Altas concentrações de Zn e de Fe também foram encontradas em todas as partes desta planta.

Cardwell *et al.* (2002) estudaram a contaminação por metais pesados nos rios do sudeste de Queensland, na Austrália. Eles utilizaram a *Typha latifolia* e a *Persicaria spp*, que são espécies de macrófitas aquáticas mais comuns na região. Verificou-se que a quantidade média de Cd encontrado em cada parte dessas plantas foi de 73% na raiz, 15% no caule e 12% na folha. Eles também estudaram a acumulação de Cu, Pb e Zn nessas plantas, encontrando na raiz uma concentração maior destes metais que no sedimento, com exceção do Zn, que se acumulou igualmente na planta e no sedimento. A concentração desses metais na planta atingiu cerca de 100.000 vezes o valor obtido na água.

Gardea-Torresdey *et. al* (2004) pesquisaram a distribuição de Cr^{+6} e Cu^{+2} na raiz, folha e broto da *Convolvulus arvensis*, dopadas com 20, 40 e 80 $mg.L^{-1}$. Eles mostraram que a concentração média de Cr na raiz foi 89%, na folha 76% e no broto 67% para o Cr e 85%, 76%, 79% as concentrações médias de Cu. Mostraram também que, aumentando a concentração dos metais, há aumento da concentração na planta e diminuição na porcentagem da distribuição na raiz.

Barbosa (2005) realizou estudo para verificar se o jenipapeiro (*Genipa americana L.*) é uma planta fitorremediadora de cromo (Cr^{+3}). Ele usou diversas soluções com concentrações crescentes de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 $mg L^{-1}$, com a utilização do ICP-MS, mostrando que a maior parte do Cr^{+3} ficou acumulada,

principalmente nas raízes, e pouco foi transportado para as outras partes da planta, podendo esta planta ser considerada fitorremediadora de Cr^{+3} .

Estudos foram realizados por Mallin *et al.* (2002), no lago Greenfield, na cidade de Wilmington, na Carolina do Norte nos EUA, com a espécie predominante nesta bacia, a alligatorweed (*Alternanthera philoxeroides*); o objetivo foi estimar o nível de poluição de Cd e Cr, através da análise da concentração do poluente nesta espécie. Obteve-se concentração média de 10.000 vezes o valor obtido na água. A planta ainda acumulou grande quantidade de Al, Fe e Pb. Esta macrófita funcionou muito bem como sistema de indicação e remoção de poluentes.

Valitutto (2004) utilizou quatro espécies de macrófitas aquáticas, *Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata*, para verificar se os reservatórios de Santana, Vigário e Barra do Piraí, no Rio de Janeiro, estavam poluídos por elementos inorgânicos. Ele encontrou altas concentrações de metais em todas as plantas, principalmente: Ga, Co, Al, Ti, V, Cr, Ni, Zn, Sn, Pd, Cu, Rb, Sr, Ba, Li, As, Se, Cs, Sc, Mo. Essas plantas podem ser bioindicadoras de diversos elementos e podem ser usadas no biomonitoramento da qualidade da água.

O biomonitoramento de poluentes, utilizando espécies acumuladoras é baseado na capacidade que muitas plantas possuem de acumular alta quantidade de certos poluentes (RAVERA *et al.*, 2003) e consiste em estimar o nível de poluição, no caso da água, através da análise da concentração do poluente na espécie acumuladora. O conceito básico dessa técnica é que a composição química dos organismos reflete o estado do meio.

1.6.3 Utilização das técnicas de bioacumulação para a recuperação e a redução de poluentes no meio ambiente

As técnicas utilizadas para redução da poluição são geralmente de alto custo e, na maioria das vezes, geram rejeitos secundários que podem perturbar o funcionamento dos ecossistemas. A biorremediação é considerada como alternativa bastante interessante, pois recupera áreas poluídas e degradadas com o uso de organismos vivos. Nesse âmbito, destaca-se a fitorremediação,

que atua principalmente na despoluição de sistemas aquáticos. Ela fornece melhores resultados em níveis de poluição baixos ou médios e em locais contaminados com metais.

A acumulação de prata pelo aguapé (*Eichhornia crassipes*) e seu posterior reaproveitamento foram estudados por Pinto *et al.* (1987). Após o cultivo da planta por 24 horas numa solução de prata a 40 mg.L^{-1} , ela foi recolhida, lavada e seca por 48 horas a 110° C . O material seco foi submetido a pirólise e digestão química, e a prata, absorvida pela planta, foi precipitada, calcinada e recuperada na forma metálica. A média da concentração da prata recuperada foi de 70% da concentração inicial, e o grau de pureza foi de 98%.

Schneider *et al.* (1995) propuseram a utilização das partes secas de *E. crassipes* como solução de baixo custo para remoção de metal pesado proveniente da contaminação química de indústrias de mineração. A raiz, em particular, foi o compartimento que apresentou a maior taxa de acumulação de íons de metais pesados divalentes, embora o conjunto da biomassa tenha também sido considerado como um bom sorvente para Zn, Cu, Cd e Pb.

1.7 Métodos de análise

Historicamente, o entendimento dos mecanismos de transporte dos metais pesados no meio ambiente e seus efeitos em sistemas biológicos estiveram intimamente associados ao desenvolvimento da química analítica. Métodos sensíveis são essenciais para a determinação desses elementos. A multi-elementariedade da análise é desejável para permitir avaliações ambientais mais abrangentes (GATTI, 1997; MOZETO e ALBUQUERQUE, 1997).

Na grande maioria dos casos, são necessárias análises em nível de traços e ultratraços (ng.mL^{-1} a $\mu\text{g.mL}^{-1}$), e geralmente a quantidade de amostra disponível é pequena.

As técnicas instrumentais analíticas comumente utilizadas para a determinação de elementos em nível de traços são, dentre outras: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS), Espectrometria de

Massas Associada a Fonte de Plasma (ICP-MS), Análise por Ativação Neutrônica (NAA) (CLEMENT e YANG, 1995).

A Espectrometria de Massas Acoplada a uma Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS) é um instrumento de grande eficiência para análise elementar de traços e ultratraços, desenvolvido no ano de 1980.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Caracterização da área de estudo

A bacia hidrográfica do rio Cachoeira (Figura 1), sul da Bahia, pertence às Bacias do Leste, de acordo com a classificação da Superintendência Estadual de Recursos Hídricos (BAHIA, 1997). Localiza-se entre as coordenadas $14^{\circ} 42' / 15^{\circ} 20' S$ e $39^{\circ} 01' / 40^{\circ} 09' W$, apresentando como limites: as bacias dos rios de Contas e Almada, ao norte; as bacias dos rios Pardo e Una, ao sul; a bacia do rio Pardo, a oeste; e o Oceano Atlântico, a leste. O rio principal, o Cachoeira, tem 50 km de extensão e apresenta como principais afluentes os rios Colônia, Salgado e Piabanhas. A área de drenagem da bacia corresponde a 4.600 km^2 onde vivem aproximadamente 600.000 habitantes distribuídos em 12 municípios: Firmino Alves, Floresta Azul, Jussari, Itajú do Colônia, Ibicaraí, Ilhéus, Itabuna, Itapé, Itapetinga, Itororó, Lomanto Júnior e Santa Cruz da Vitória.

Na bacia do rio Cachoeira estão presentes altas concentrações de Cr^{+3} e de Cd^{+2} . Concentrações elevadas de Cr^{+3} podem ser atribuídas à presença de curtumes clandestinos em suas margens. A alta quantidade de Cd^{+2} está associada à presença de fábricas de baterias clandestinas que ficam à margem do rio. O acelerado crescimento populacional expõe um número cada vez maior de seres humanos a esses poluentes com alto grau de toxicidade.

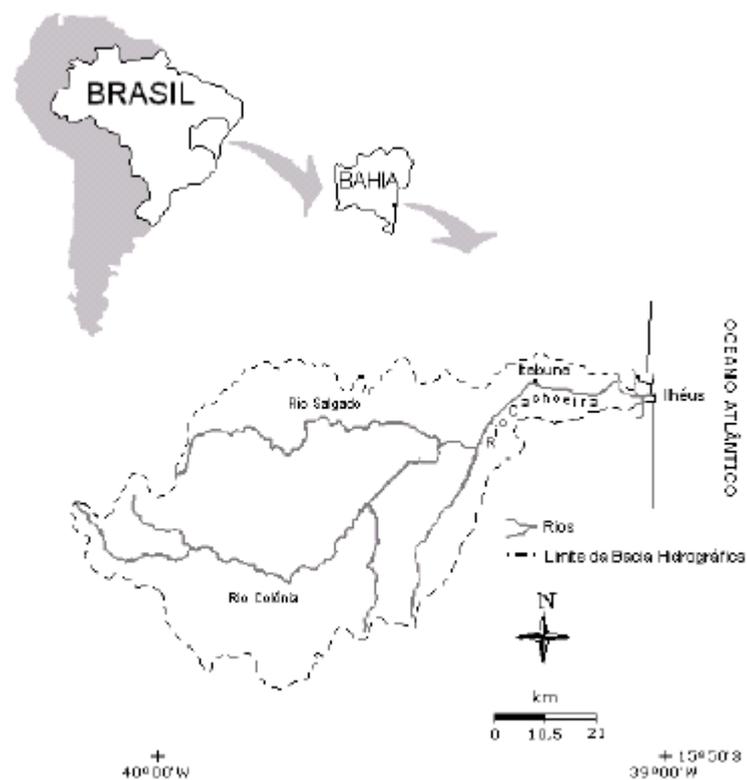


Figura 1 - Localização do rio Cachoeira

2.2 Espécies de plantas estudadas

Na bacia hidrográfica do rio Cachoeira, foram identificadas várias espécies de macrófitas aquáticas (BAHIA, 2001) (Figura 2):

- *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb: pertence à família das *Amaranthaceae*. Conhecida popularmente como “erva daninha do jacaré”, “Alligator weed” (CSURHES e EDWARDS, 1998). Possui as hastes que rastejam ou que flutuam, ascendente para o ápice, enraizando nos nós mais baixos, ramificam, tornando-se ocas, com um sulco capilar longitudinal em 2 lados opostos. Com o petiole de 5 milímetros de comprimento, com um anel dos cabelos brancos entre as 2 bases

opostas da folha (WEBB *et al*, 1988). É uma planta que, fora do seu *habitat* natural, se torna uma invasiva, sendo, por isso, proibida em várias partes do mundo (UNIVERSIDADE DA FLÓRIDA, 2005).

- *Borreira scabiosoudes Cham. Schltall*: pertence a família das *Rubiaceae*. Erva perene, aquática ou terrestre, ereta ou prostrada, fixa, pouco ramificada, glabra; caule cilíndrico, verde amarronzado, sólido, 0,5-0,8 cm de diâmetro; folhas opostas cruzadas, elípticas; flores alvas, organizadas em glomérulos terminais, subglobosos.
- *Eichhornia crassipe*: pertence à família das *Pontedereaceae*, do gênero *Spermalthopytas*. Vulgo “Jacinto da Água”, “Water hyacinth”, “Aguapé Legítimo”, “Murumuru”, “Baronesa”. É nativa do Brasil, provavelmente da Região Amazônica, tendo uma distribuição extensiva centrada no Norte e Nordeste do Brasil e Venezuela. Durante os últimos 90 anos, expandiu sua distribuição nativa (BEYRUTH, 1992). Tem rizoma muito curto, quase nulo e assim com os pecídeos reunidos em fascículos, geralmente muito inflados e esponjosos no meio, terminando com folha oval - arredonda ou oval - cordiforme; essas rosetas emitem, todavia, estolhos que formam novas touceiras semelhantes, que mais tarde se soltam e flutuam livremente. As raízes são numerosas e fortemente pilosas. As flores são muito ornamentais, roxo-clara, com desenhos mais escuros e uma mácula amarela no lábio inferior (HOEHNE, 1948). É uma planta, que fora do seu *habitat* natural, se torna uma Invasiva, sendo por isso proibida em várias partes do mundo (UNIVERSIDADE DA FLORIDA, 2005). É uma planta medicinal muito usada como cicatrizante e também em outros medicamentos.
- *Polygonum ferrugineum Wedd*: pertence à família da *Polygonaceae*, do gênero *Polygonum*. Conhecido popularmente como “erva de bicho” é uma macrófita aquática emergente. É uma erva de até 1m altura; ramos glabros. Folhas lanceoladas a oval-lanceoladas, 10-20 x 3-4,5cm, ápice longo - acuminado, base decurrente até 2/3 do pecíolo, lanuginosopubescentes a glabras, viscosas, glândulas puntiformes marrom - amareladas em ambas as faces; ócrea 1-3cm, glabra ferruginosa, margem truncada; pecíolo 0,5-1cm. Flor 3-4mm, glândulas

nectaríferas pouco desenvolvidas. Fruto lenticular, 2,5-4mm, faces ligeiramente côncavas, perianto frutífero não acrescentado. É encontrada nos estados do Paraná, Goiás, Mato Grosso do Sul, Distrito Federal, Bahia, Ceará, Pará e Amazonas (MELO, 1999). Ocorrem ao longo das margens de rios, lagoas e áreas inundáveis na região do semi-árido baiano.



Alternanthera philoxeroides



Borreira scabiosoides



Eichhornia crassipes



Polygonum ferrugineum

Figura 2 - *Alternanthera philoxeroides*, *Borreira scabiosoides*, *Eichhornia crassipes* e *Polygonum ferrugineum*.

2.3 Coleta das amostras

As plantas adultas foram coletadas em um ponto preciso da cabeceira do rio Cachoeira, entre as coordenadas 14°48'54" de latitude S e 39°08'96" de longitude W, 10m a.s.l na parte sul do estado da Bahia, em janeiro de 2005, onde não há poluição destes elementos.

2.4 Preparação das amostras

As plantas foram conduzidas e conservadas em casa de vegetação do CEPEC/CEPLAC. Elas foram lavadas e cultivadas em bandejas plásticas, em um volume constante de 5 litros cada uma, montadas em blocos casualizados. Inicialmente cultivadas com água ultrapura (deionizada) para tirar qualquer material que pudesse interferir na análise. Posteriormente, submetidas a uma solução nutritiva, durante 30 dias. Após isto, procedeu-se à implementação dos tratamentos com as amostras obtidas das plantas que cresceram por 30 dias em condições hidropônicas com adição de Cr^{+3} e Cd^{+2} na forma de sal de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$), que foram trocadas semanalmente. Três amostras de cada espécie foram separadas como testemunhas, as outras foram dopadas com 25 e 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em Cd e do Cr, a temperatura (28°C), o pH sempre mantido entre 5,8 e 6,0, o controle do pH é feito utilizando o HCl ou NaOH e condutividade elétrica ($30\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Após este período, as plantas foram retiradas das bandejas, limpas com 0.01 N HCl, lavadas com água de torneira, enxaguadas com água deionizada e separadas em raiz, caule, folha e parte aéreas. A Espectrometria de Massa, como método de análise, requer a mineralização das amostras. Aproximadamente 60 mg de cada amostra com a mesma granulometria foram colocadas em um sistema hermético de teflon, ajuntando 4mL de HNO_3 + 1mL de HCl, ambos suprapuros (pH~2), levados a um forno de micro-ondas (ETHOS PLUS) de potência de 1000 watts e temperatura 190°C, durante 10 minutos. Após resfriamento, as amostras foram volumadas a 50ml.

2.5 Método de análise

O método de análise utilizado para detecção e quantificação do Cd foi a Espectrometria de Massa Associada a uma Fonte de Plasma (ICP-MS) (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy). Para a quantificação do Cr, foi utilizada a Espectrometria de Massa de Alta Resolução Associada a uma Fonte de Plasma Induzido (HR-ICP-MS) (High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy), este deve ser usado por causa das interferências espectrais poliatômicas moleculares com o carbono, $^{52}\text{Cr} (^{40}\text{Ar}^{12}\text{C})$, $(^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H})$ e para o $^{53}\text{Cr} (^{40}\text{Ar}^{13}\text{C})$, $(^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^1\text{H})$ em matriz com alto carbono. As análises foram realizadas no *Service Central d'Analyses* – SCA do CNRS (Lyon, França).

As amostras em forma líquida e, após nebulização, foram transportadas em forma de aerossol ao plasma indutivo pelo gás argônio, a uma temperatura de 8000K. Após serem dissociados e ionizados, os íons positivos são extraídos e transportados ao centro de várias lentes eletromagnéticas, onde são filtrados em função da relação massa/carga (m/z). Os íons de mesma relação (m/z) são detectados e armazenados em um sistema de tratamento informatizado. Neste sistema de aquisição e tratamento de dados, os pulsos de contagem, durante um tempo preestabelecido, foram estocados em um analisador multicanal (6000 canais). Cada canal corresponde a uma unidade de massa prefixada. O HR-ICP-MS resolve muitas interferências isotópicas. Ele usa o poder eletromagnético com uma variação no campo magnético melhor do que no campo RF/DC usado no ICP-MS. Ele permite uma análise utilizando, a alta resolução (HR), média resolução (LM) ou baixa resolução (LR). Por causa desta variação da resolução é possível fazer uma análise de modo que cada elemento possa ser, sem influência das interferências isotópicas.

O ICP-MS e o HR-ICP-MS possuem grande sensibilidade de análise multielementar da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ à ng.L^{-1} e permitem analisar todas as massas de $Z=3$ (Li) a $Z=92$ (U). Neste tipo de procedimento, a amostra é rapidamente analisada, permitindo uma varredura de todas as massas em alguns segundos, podendo-se analisar cerca de 100 amostras/dia.

Estes métodos de análise são adequados para esse tipo de estudo, pois permitem a determinação das concentrações e a quantificação, em nível de traços e ultra-traços, com incerteza inferior a 5% e baixa interferência. Para este estudo, a Tabela 1 mostra as condições de operação do ICP-MS, e a Tabela 2, as condições de operação do (HR-ICP-MS), a figura 3 mostra um esquema do ICP-MS, e a figura 4 mostra o esquema do HR-ICP-MS.

Tabela 1 - ICP-MS: condições de operação

Instrumento	PQ Excell da Elemental
Gás do Plasma	Argônio
Fonvard/Reflected Power	1350 W
Fluxo de Gás Nebulizador	0.81 min ⁻¹
Fluxo de Gás Resfriador	13.51 min ⁻¹
Câmara de Spray Peltier-Cooled	3°C
Pressão de Interface	1.7 mbar
Fluxo de Gás Auxiliar	0.7 L/min
Pressão Analisadora	8-10 mbar

Tabela 2 - HR-ICP-MS: condições de operação

Instrumento	ELEMENT Finnigan MAT
Tensão de aceleração	8kV
Setor Magnético	campo magnético do tubo do vôo
Gás do Plasma	Argônio
Fonvard/Reflected Power	1350 W/<2W
Fluxo de Gás Nebulizador	0.861 min ⁻¹
Fluxo de Gás Resfriador	141 min ⁻¹
Câmara de Spray Peltier-Cooled	6°C
Espectrometria de Massa	1.7 mbar
Interface do vácuo	
Vácuo Intermediário	< 10 ⁻⁴ Pa
Resolução do Analisador do vácuo	< 10 ⁻⁶ hPa Resolução 300 - 7500
Tempo de interrupção	200ns
Replicatas	6
Collecting modes	
Analog.	10 ⁴ - 10 ¹⁰ c.p.s
Contagem	> 10 ⁶ c.p.s

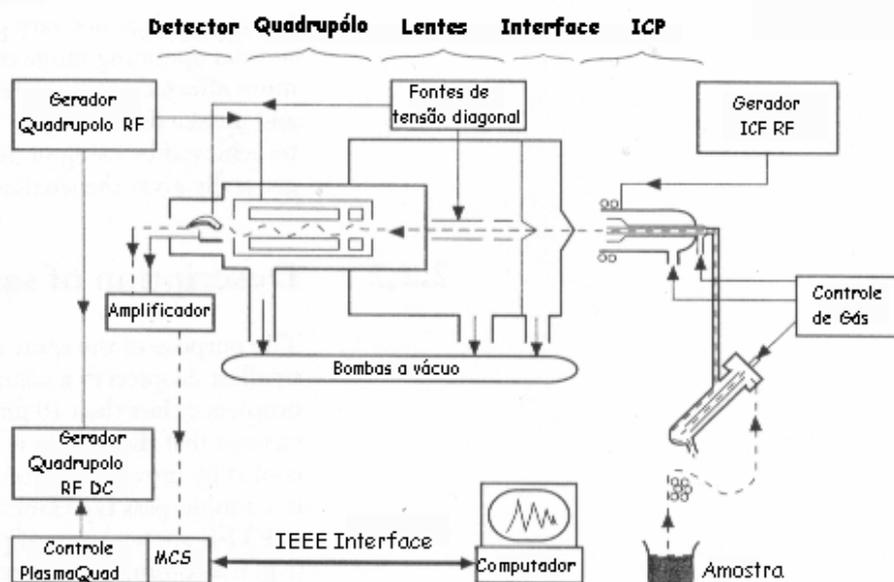


Figura 3 - Esquema do ICPMS

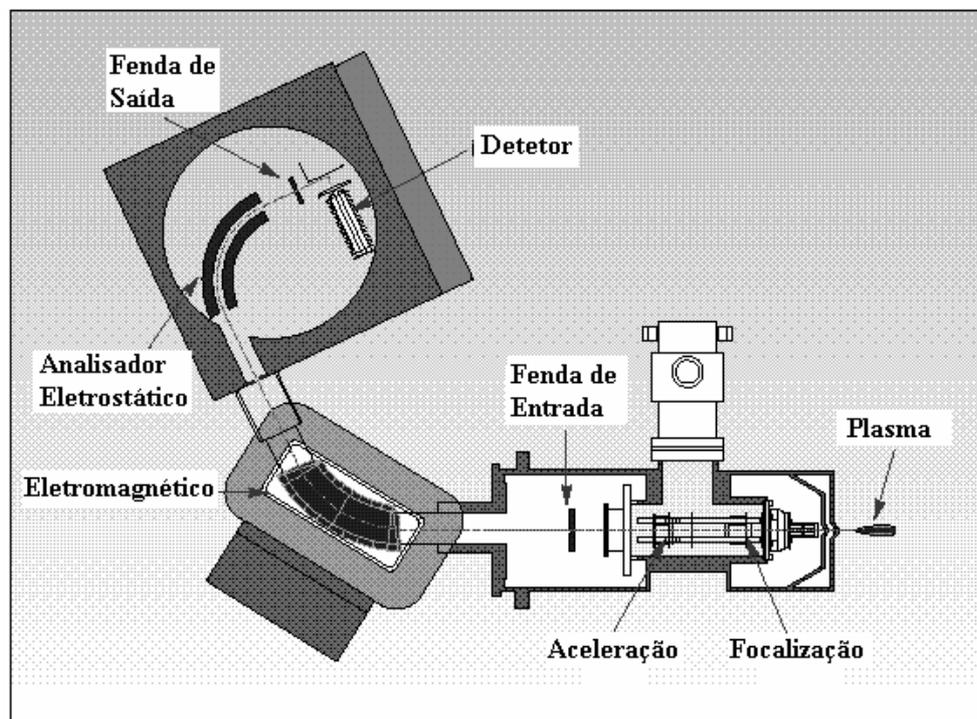


Figura 4 - Esquema da geometria reversa Nier-Johnson de um HR-ICP-MS.

As amostras sofreram ataque químico, antes de serem analisadas pelo ICP-MS e foram diluídas cerca de cem vezes. Conforme feito por Severo *et al.* (2004), as soluções-padrão utilizadas na construção da curva de calibração foram preparadas a partir da diluição de soluções multielementares certificadas a 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e soluções de índio de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, como padrão interno, e foram analisadas no espectrômetro de massas sob as mesmas condições de operação.

2.6 Limites de detecção

Os limites de detecção do ICP-MS e HR-ICP-MS, dependendo do elemento, podem chegar até $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. A Figura 5 apresenta estes limites.

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIII		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VI	VIIb	O
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 T.R.	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												
			T.R.	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

						X
<0.001-0.01	0.01-0.1	0.1-1	1-10	10-100	>100	radioactive element

Figura 5 - Limites de detecção do ICP-MS em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Capítulo 3 Resultados e Discussão

3.1 Parâmetros físico-químicos

Os fatores abióticos, o pH e a temperatura, sempre foram constantes para que não interferissem diretamente nas formas de complexação e transporte do Cd e do Cr pelas plantas, na disponibilidade e na mobilidade desses metais.

3.2 . Distribuição dos teores de cádmio e cromo nas plantas testemunhas

As plantas que foram separadas como testemunhas tiveram suas concentrações menores que os limites de detecção, tanto para o cádmio como para cromo.

Tabela 3 - Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nas plantas que foram separadas como testemunhas

Espécies	Elem.	Raiz	Caule	Folha	Parte àerea
<i>Alternanthera philoxeroides</i>	Cd	<	<	<	<
<i>Alternanthera philoxeroides</i>	Cr	<	<	<	<
<i>Borreira scabiosoudes</i>	Cd	<	<	<	<
<i>Borreira scabiosoudes</i>	Cr	<	<	<	<
<i>Polygonum ferrugineum</i>	Cd	<	<	<	<
<i>Polygonum ferrugineum</i>	Cr	<	<	<	<
<i>Eichhornia crassipe</i>	Cd	<	<	<	<
<i>Eichhornia crassipe</i>	Cr	<	<	<	<

3.3 Distribuição das concentrações dos elementos nas plantas submetidas à solução hidropônica

Além do Cr e do Cd, os outros elementos da solução nutricional foram determinados. A Tabela 3 mostra a quantidade de cada elemento que foram determinados e a Tabela 4 mostra a distribuição desses elementos nas plantas estudadas.

Tabela 4- Concentração dos elementos que foram determinados da solução hidropônica

Elementos	($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Mg	39250
Fe	28100
Al	27000
Mn	7930
Ba	130
Zn	85

Pode-se notar que as maiores concentrações são dos elementos Mg, Fe, Al e Mn e as menores do Zn e do Ba. Al, Fe e Mn estão concentrados na raiz (88%), resultados que estão de acordo com (LOW e LEE, 1990; FARAGO, 1981; VALITUTTO, 2004; LIMA *et al.*, 2001; ZARANYIKA *et al.*, 1994). Segundo Marchner (1995), o Al estimula o crescimento de algumas plantas, Fe e Mn são micronutrientes responsáveis pela respiração e liberação fotossintética de O_2 (VALITUTTO, 2004).

Lima *et al.* (2001), em estudo no lago Chivero, Zimbabwe, utilizando aguapé (*Eichhornia crassipe*), mostraram que cerca de 80% de Fe é acumulado na raiz dessa planta aquática. Como o Mg é um macronutriente, sua distribuição, nestas espécies, é homogênea (DOMINGOS *et al.*, 2001). Porém, para *Alternanthera philoxeroides*, *Borreira scabiosoudese* e *Eichhornia crassipe*, ele está mais concentrado nas folhas, pois é um elemento constituinte da clorofila. O bário apresentou o mesmo comportamento para as espécies *Alternanthera philoxeroides*, *Borreira scabiosoudes* e *Polygonum ferrugineum*, sendo 60% concentrados nas raízes e 20% no caule e na folha. A *Eichhornia crassipe* concentrou 40% do Ba na parte aérea, como também mostrado por Valitutto (2004). O Zn encontra-se bem distribuído em todas as partes da

planta. Este elemento possui, segundo a espécie, um alto índice de translocação, sendo também um micronutriente para as plantas (SOARES *et al.* 2001; ZARANYIKA *et al.*, 1994; ALLOWAY *et al.*, 1993).

Tabela 5 - Concentrações médias dos elementos da solução hidropônica *

Elementos	Parte da planta	<i>Alternanthera philoxeroides</i> (%)	<i>Borreira scabiosoudes</i> (%)	<i>Eichhornia crassipe</i> (%)	<i>Polygonum ferrugineum</i> (%)
Al	Raiz	81,8	85,7	84	79,0
	Caule	5,9	7,3	<	4,3
	Parte A.	<	<	16	<
	Folha	11,4	7,0	0	16,7
Ba	Raiz	58,3	59,0	57	45,0
	Caule	21,2	20,3	0	18,7
	Parte A.	<	<	43	<
	Folha	20,5	20,7	0	36,3
Fe	Raiz	85,1	85,0	90,3	91,3
	Caule	7,3	8,3	0	3,0
	Parte A.	<	<	9,7	<
	Folha	7,5	6,7	0	5,7
Mg	Raiz	20,9	20,3	45	26,7
	Caule	31,6	33,3	0	42,7
	Parte A.	<	<	55	<
	Folha	46,6	46,3	0	30,7
Mn	Raiz	77,2	76,7	92,7	63,0
	Caule	6,5	8,3	0,0	20,7
	Parte A.	<	<	7,3	<
	Folha	16,3	15,0	0	16,3
Zn	Raiz	38,1	35,0	60	24,0
	Caule	29,0	32,7	0	36,7
	Parte A.	<	<	40	<
	Folha	32,9	32,3	<	39,3

Nota: * O desvio das concentrações médias em todas as espécies de plantas foi menor do que 5%.

3.4 Distribuição dos teores de cádmio e cromo nas plantas estudadas

Fazendo uma comparação entre a absorção do cádmio e a do cromo, para nas diferentes soluções (25mg.L⁻¹ e 50mg.L⁻¹), nota-se que as espécies estudadas possuem um comportamento diferente e que não há uma relação direta entre a duplicação da concentração do Cd e do Cr na solução e a bioacumulação desses elementos nas plantas.

Na *Alternanthera philoxeroides* (Tabela 4 e figuras 30 a 33), a adsorção de Cd na raiz para solução de 50mg.L⁻¹ aumentou 3% na raiz, no caule 32% e na folha 26% em relação à de 25mg.L⁻¹. Este resultado nos diz que a *Alternanthera philoxeroides* está próxima da saturação na raiz.

Para o Cr, houve um decréscimo para a solução de 50mg.L⁻¹ em relação à solução de 25mg.L⁻¹, na raiz (15%) e no caule (42%), porém na folha houve um grande aumento (221%). Este resultado pode demonstrar que a planta teve um saturamento para o Cr na raiz e caule e o metal foi transportado para as folhas.

Tabela 6- Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da *Alternanthera philoxeroides*

<i>Alternanthera philoxeroides</i>				
Elementos	Cd 25	Cd 50	Cr 25	Cr 50
Raiz	19500 \pm 780	20146 \pm 806	23025 \pm 921	19591 \pm 783
Caule	351 \pm 14	464 \pm 19	462 \pm 18	268 \pm 11
Folha	304 \pm 12	383 \pm 15	106 \pm 4	340 \pm 14

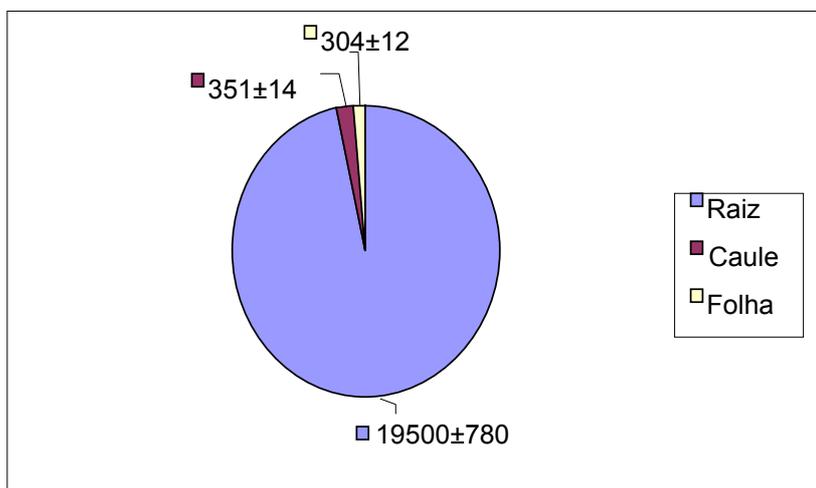


Figura 6 - Distribuição do cádmio na *Alternanthera philoxeroides* na concentração de 25mg.L⁻¹

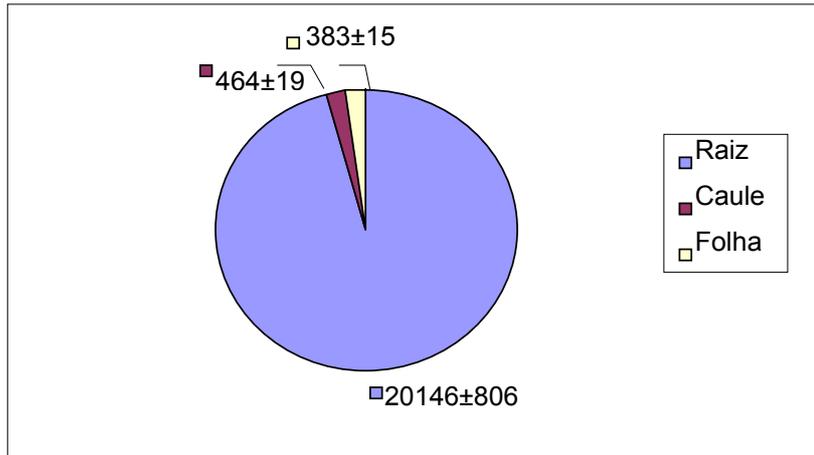


Figura 7 - Distribuição do cádmio na *Alternanthera philoxeroides* na concentração de 50mg.L⁻¹

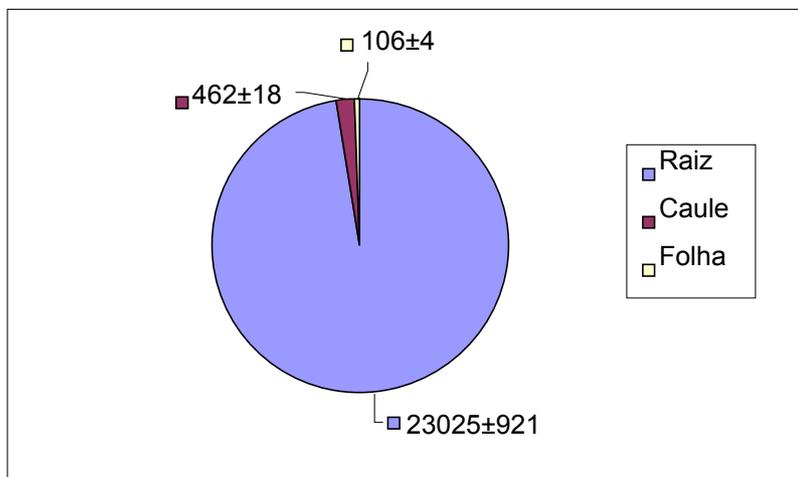


Figura 8 - Distribuição do cromo na *Alternanthera philoxeroides* na concentração de 25mg.L⁻¹

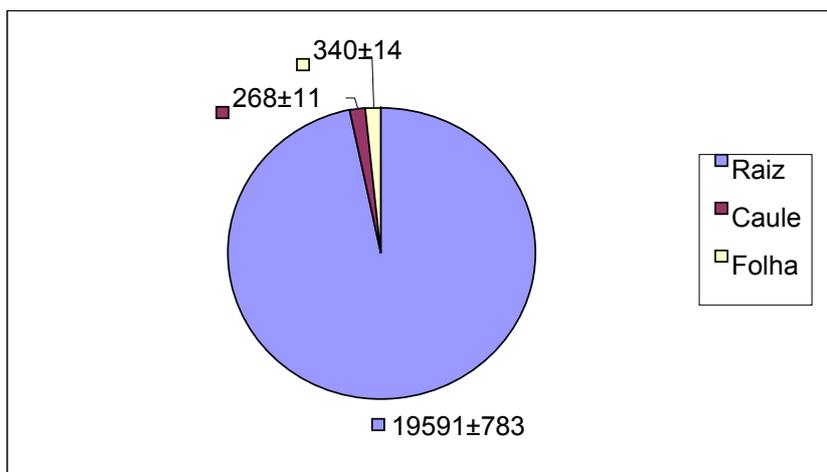


Figura 9 - Distribuição do cromo na *Alternanthera philoxeroides* na concentração de 50mg.L⁻¹

Na *Borreria scabiosoudes*, houve uma maior acumulação de Cd na raiz (38%), caule (190%) e folha (684%), para a solução de concentração de 50mg.L⁻¹ em relação à concentração 25mg. L⁻¹ (Tabela 5 e figuras 34 a 37). Este resultado mostra que a planta teve um começo de saturamento para o Cd na raiz, e que o Cd foi transportado para as folhas. Já para o Cr, houve um aumento na raiz (75%), no caule (56%) e na folha (325%).

Tabela 7 - Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) da *Borreria scabiosoudes*

<i>Borreria scabiosoudes</i>				
Elementos	Cd 25	Cd 50	Cr 25	Cr 50
Raiz	16264±651	22414±897	19120±765	33522±1341
Caule	365±15	1057±42	2495±100	3889±156
Folha	89±4	696±28	132±5	561±22

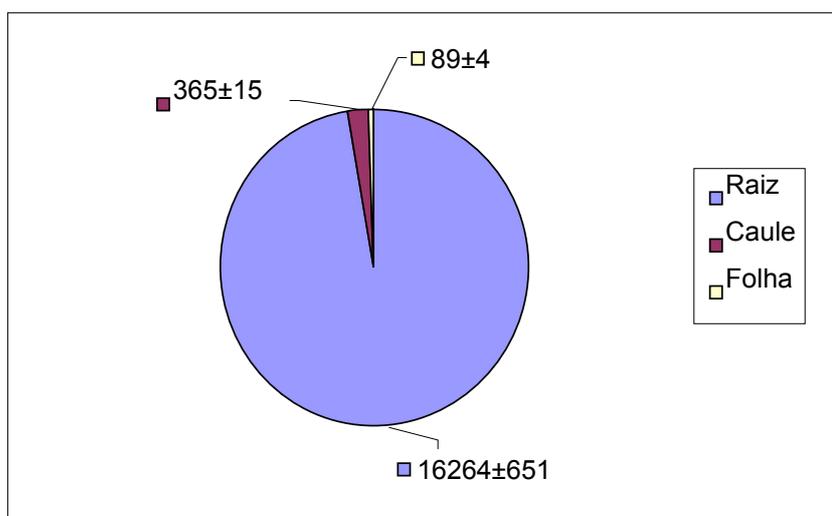


Figura 10 - Distribuição do cádmio na *Borreria scabiosoudes* na concentração de 25mg.L⁻¹

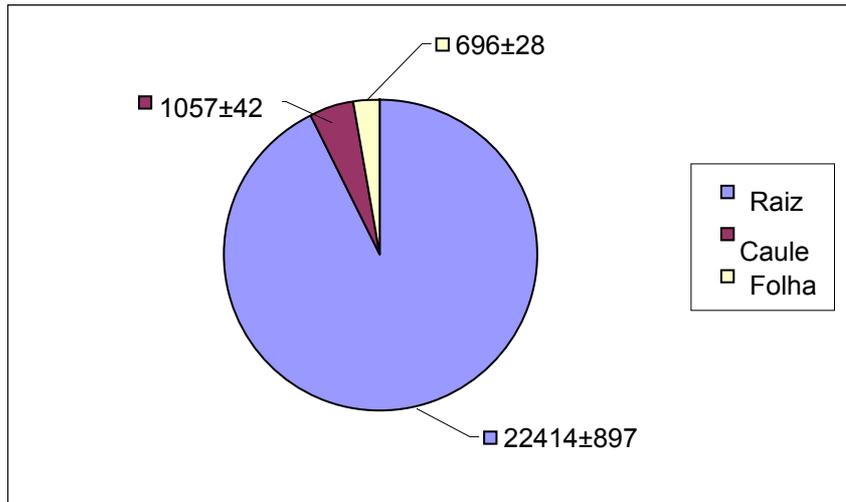


Figura 11 - Porcentagem de cádmio na *Borreira scabiosudes* na concentração de 50mg.L⁻¹

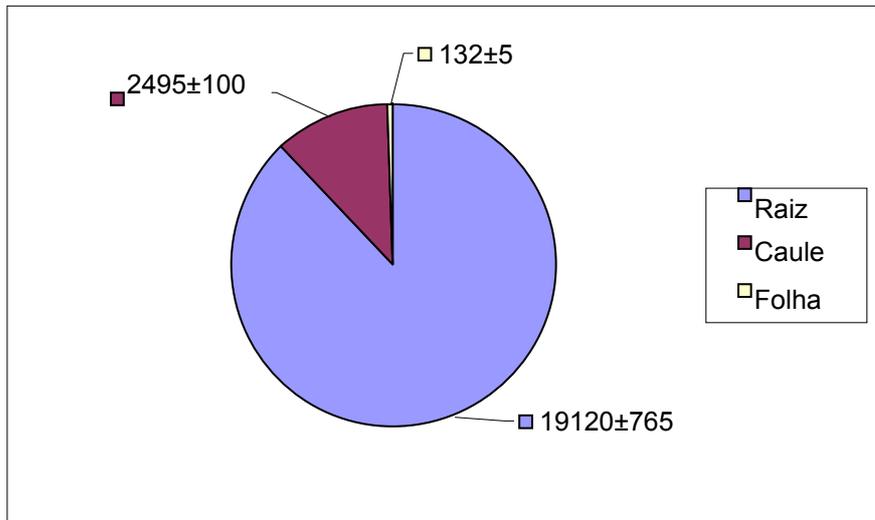


Figura 12 - Distribuição do cromo na *Borreira scabiosudes* na concentração de 25mg.L⁻¹

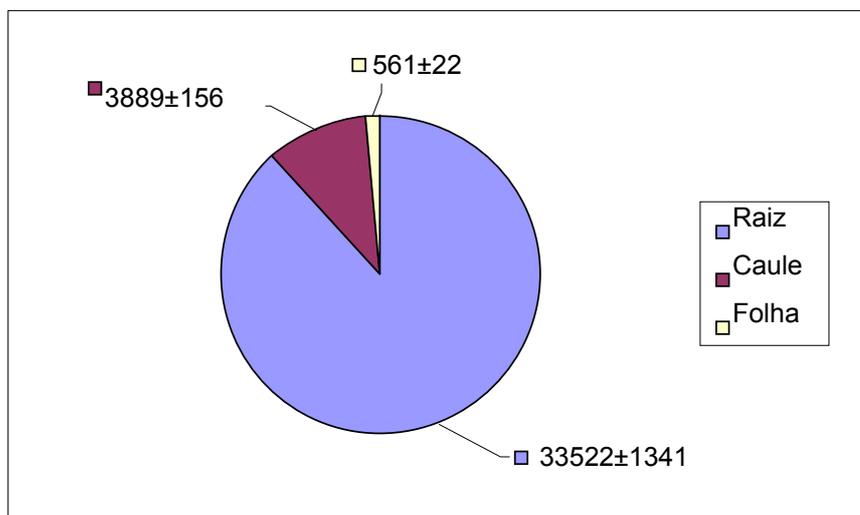


Figura 13 - Distribuição do cromo na *Borreira scabiosoudes* na concentração de 50mg.L⁻¹

Na *Eichhornia crassipe*, para a solução de 50mg.L⁻¹ houve um aumento de Cd na raiz (30%) e parte aérea (38%) (Tabela 6 e figuras 38 a 41).

Tabela 8 - Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) da *Eichhornia crassipe*

<i>Eichhornia crassipe</i>				
Elementos	Cd 25	Cd 50	Cr 25	Cr 50
Raiz	9103 \pm 364	11816 \pm 473	10184 \pm 407	29695 \pm 1188
Parte Aérea	754 \pm 30	1038 \pm 42	478 \pm 19	2909 \pm 116

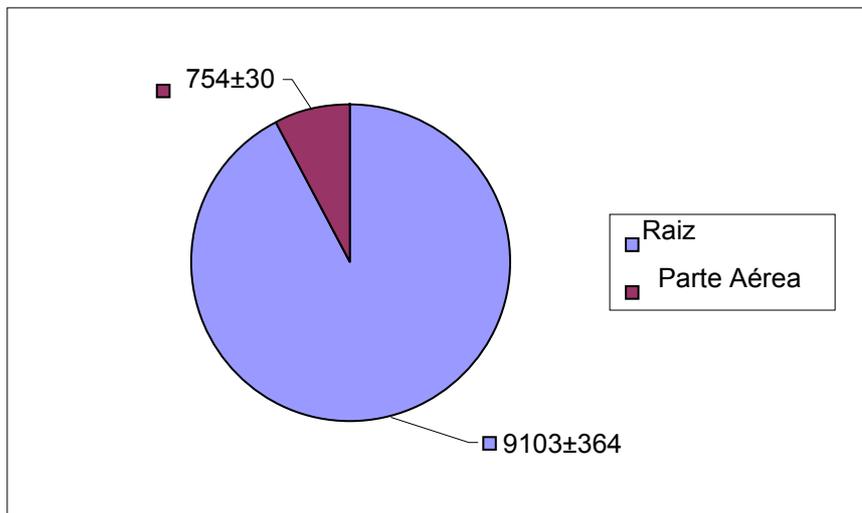


Figura 14 - Distribuição do cádmio na *Eichhornia crassipe* na concentração de 25mg.L⁻¹

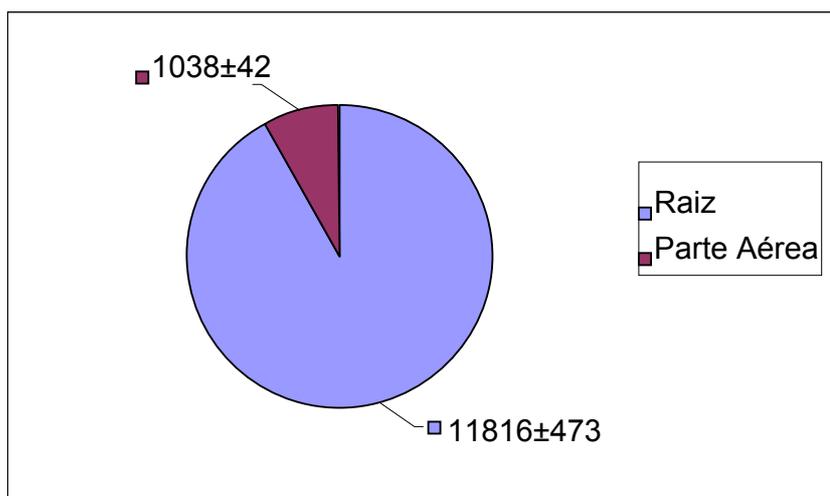


Figura 15 - Distribuição do cádmio na *Eichhornia crassipe* na concentração de 50mg.L⁻¹

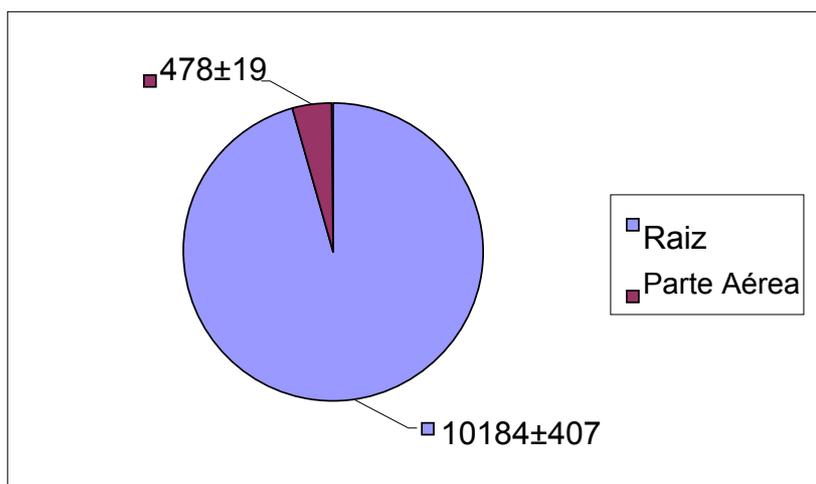


Figura 16 - Distribuição do cromo na *Eichhornia crassipes* na concentração de 25mg.L⁻¹

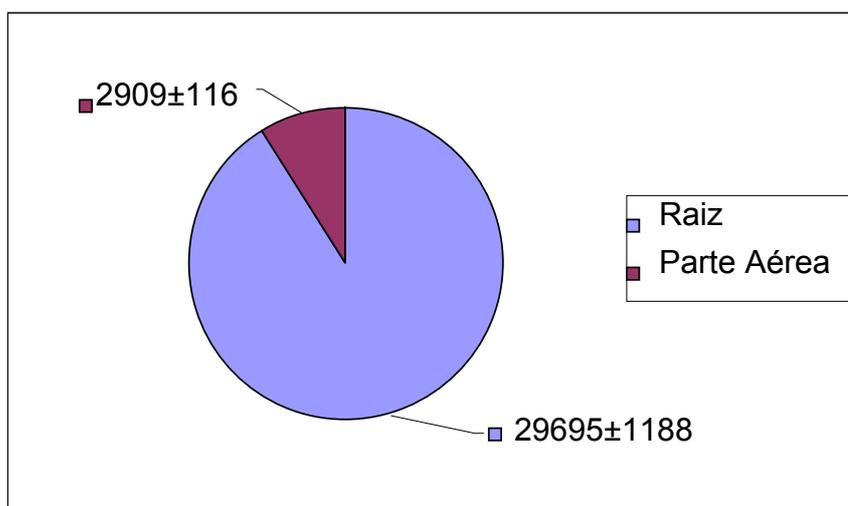


Figura 17 - Distribuição do cromo na *Eichhornia crassipes* na concentração de 50mg.L⁻¹
Estudos realizados por Maine *et al.* (2000) mostraram também que a *Eichhornia crassipes* (aguapé) aumentou sua bioconcentração, com o aumento da concentração de Cd na solução. Para o Cr, houve um acréscimo em relação às concentrações de 25mg.L⁻¹ e 50mg.L⁻¹, de 192% na raiz e 509% para a parte aérea.

A *Polygonum ferrugineum* não teve experimento com o cádmio, somente com o cromo, que apresentou menor bioacumulação, dentre as quatro espécies estudadas (Tabela 7 e figuras 42 e 43). A distribuição em Cr para a solução de 50mg.L⁻¹ teve um aumento da concentração na raiz de 82%, no caule de 91%, mas uma diminuição acentuada de 96% na folha. Mostra-se que a planta aumentou sua bioacumulação na raiz e que pouco foi translocado para as folhas.

Tabela 9 - Concentração de cádmio e cromo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) da *Polygonum ferrugineum*

<i>Polygonum ferrugineum</i>				
Elementos	Cd 25	Cd 50	Cr 25	Cr 50
Raiz			9114 \pm 365	16556 \pm 662
Caule			465 \pm 19	886 \pm 35
Folha			1029 \pm 41	46 \pm 2

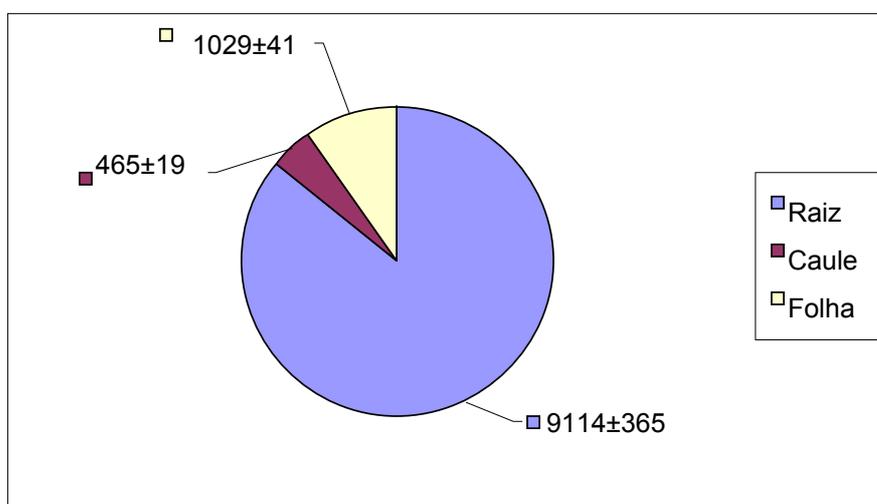


Figura 18 - Distribuição do cromo na *Polygonum ferrugineum* na concentração de 25mg.L⁻¹

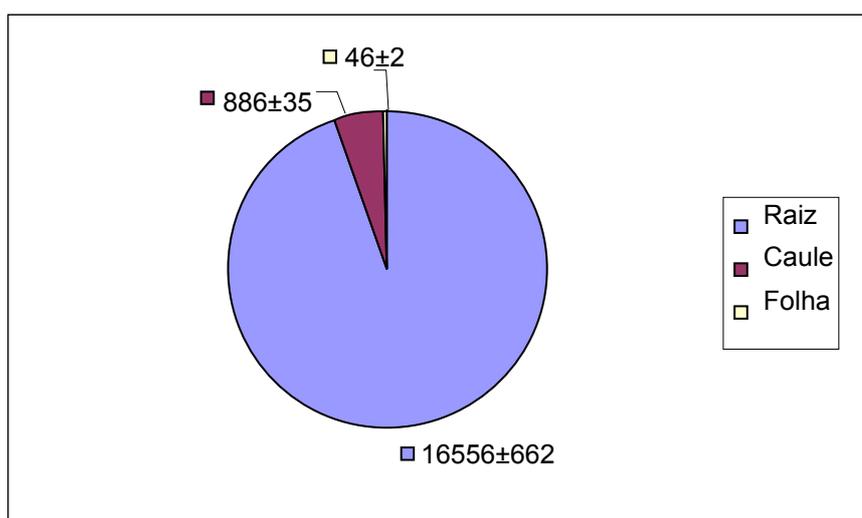


Figura 19 - Distribuição do cromo na *Polygonum ferrugineum* na concentração de 50mg.L⁻¹

A extensão da extração e de como os metais são distribuídos dentro de uma planta pode ter um importante efeito no tempo de residência do metal nas

plantas (WEIS e WEIS, 2003). No presente estudo, a distribuição do Cr ficou em torno de 86% a 98% e a do Cd ficou em torno de 92% a 97%, retidos nas raízes. Nos estudos dos autores aqui mencionados, houve variações (Quadro 1).

Tabela 10 - Concentração dos metais nas plantas segundo outros estudos

Autores	elementos	Plantas	Concentrações	Tempo	Distribuições na raiz
OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2001	Cd	<i>Eichhornia crassipes</i> e <i>Salvinia auriculata</i>	solução nutritiva de Hoagland nº 1 com concentrações de Cd de 20,0 µM	10 dias	80%
ZARANYIKA <i>et al.</i> , 1994	Zn, Co, Fe e Cr	<i>Eichhornia crassipes</i>			~70%
ZURAYK <i>et al.</i> , 2001	Cr e Cd	<i>Eichhornia crassipes</i>	200µg.L ⁻¹	21 dias	80% Cr 70% Cd
SOLTAN e RASCHED, 2001	Cr e Cd	<i>Eichhornia crassipes</i>	100 mg.L ⁻¹	240h	80% Cr 70% Cd
PRASAD <i>et al.</i> , 2001	Cd	<i>Alternanthera philoxeroides</i>	Cresceu no lodo do rio Musi, na cidade de Hyderabad, na Índia		36% na raiz, 32% no caule e na folha
NAQVI e RIZVI, 2000	Cr	<i>Alternanthera philoxeroides</i>	1 e 10 mg.kg ⁻¹	-----	90% e 85%
MANGABEIRA <i>et al.</i> , 2006	Cr ⁺³ e Cd ⁺²	<i>Borreira scabiosoudes</i>	0,25 e 50mg.L ⁻¹	30 dias	76% de Cr e 86% de Cd
MORAL <i>et al.</i> , 1994; MORAL <i>et al.</i> , 1995; SAMANTARAY e DAS, 1997; SCHMIDT, 1996	Cr ⁺³	<i>Eichhornia crassipes</i>			80 a 85%
ZAYED <i>et al.</i> , 1998 e confirmados por MANGABEIRA <i>et al.</i> , 2006	Cr ⁺³	<i>Borreira scabiosoudes</i>	0,25 e 50 mg.L ⁻¹	30 dias	A traslocação do Cr da raiz para os Brotos foi limitada e o seu transporte para as folhas é muito lento.
SRIVASTAVA	Cr ⁺³	<i>Eichhornia crassipes</i>			90%

A diferença encontrada na distribuição dos metais Cr e Cd na raiz, no caule, nas folhas e na parte aérea das plantas de mesma espécie pode ser explicada pelos fatores abióticos – os nutrientes, o pH, e a temperatura. Estes também podem interferir diretamente nas formas de complexação e transporte do Cd e do Cr pela planta, na disponibilidade e na mobilidade do Cd e do Cr.

A baixa acumulação observada nas folhas em todas as espécies indica a mínima translocação raiz/folha. Este mecanismo de divisão é uma estratégia comum das plantas que concentram íons prejudiciais na raiz, a fim de impedir a toxicidade nas folhas, nos locais de fotossínteses e de outras atividades metabólicas.

Em geral, a raiz revelou maior concentração que as folhas, enquanto o caule e as folhas tiveram baixas concentrações. A diferença na distribuição do metal pode ser atribuída a seu metabolismo de acumulação nas várias partes da planta (SAWIDIS *et al.*, 1995).

Nas plantas estudadas, a distribuição de ferro no seu topo foi $\leq 10\%$. Vários autores relatam que as espécies que tendem a acumular Fe nas folhas parecem ser mais efetivas na translocação de Cr para o ápice das plantas. Os vegetais que não acumulam altas concentrações de Fe em suas folhas são substancialmente menos efetivos na translocação de Cr para as folhas (SRIVASTAVA, *et al.*, 1999; SOLTAN, *et al.* 2002; St-CYR *et al.*, 1993; BARBOSA, 2005; GREEN e ETHERINGTON, 1977).

Conclusões

1. Os resultados obtidos demonstram as potencialidades dessas espécies de macrófitas como espécies fitorremediadoras, principalmente como rizofiltradoras e fitoestabilizadoras.
2. A *Alternanthera philoxeroides*, apesar do aparente saturamento, tem uma bioacumulação elevada, indicando que a espécie é uma boa fitorremediadora. Sua maior concentração está na raiz ($\pm 96\%$). Ela é a que mais bioacumula na concentração de 25mg.L^{-1} .
3. A concentração de cromo e de cádmio encontrada na *Borreira scabiosoudes* indica que a espécie é uma boa fitorremediadora. Os resultados encontrados neste estudo mostram que a espécie é capaz de reter uma alta concentração de metal, principalmente na raiz. Isso confirma que a *Borreira scabiosoudes* é uma planta adequada para a absorção de cromo e de cádmio em áreas contaminadas.
4. A *Eichhornia crassipes* acumula concentrações mais elevadas de Cr e de Cd na raiz, ela pode ser considerada uma excelente descontaminadora de metal em ambientes aquáticos.
5. A *Polygonum ferrugineum*, apesar de ser a que menos acumulou o Cr, apresenta uma tendência de aumento na sua bioacumulação com o aumento da concentração.
6. Comprova-se, portanto, que essas macrófitas aquáticas são excelentes materiais para o controle de poluentes. Entretanto, o aproveitamento das plantas aquáticas, como absorvente natural para o controle da poluição ambiental, tem sido muito pouco explorado, principalmente no Brasil, um país que apresenta uma grande diversidade de espécies vegetais. Considerando a

grande capacidade de reprodução de muitas espécies e um clima favorável em muitas regiões brasileiras, essas plantas podem ser cultivadas e preparadas para serem fitoremediadoras.

7. O ICP-MS e o HR-ICPMS são métodos de análise adequados ao estudo de poluição por metais nas bacias hidrográficas, pois possibilitam a determinação da distribuição das concentrações de vários elementos, sendo alguns deles em ordem de traços e ultra-traços, além de possibilitar o estudo em amostras biológicas.

Referências Bibliográficas

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.

ALBERT, L. A. *Toxicologia Ambiental*. Washington: Centro Panamericano de Ecologia Humana Y Salud, p. 371. 1985.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 339p. 1993.

BAHIA. *Plano Diretor de Recursos Hídricos das Bacias do Leste*. Salvador: Superintendência de Recursos Hídricos do Estado da Bahia, 1997.

BAHIA. Programa de Recuperação das Bacias dos Rios Cachoeira e Almada - Diagnóstico Regional. Núcleo de Bacias Hidrográficas da UESC, Superintendência de Recursos Hídricos do Estado da Bahia, 2001.

BAKER, A. J. M. Metal tolerance. *The New Phytologist*, London, v. 106, p. 93-111, 1987.

BARBOSA, R. M. Avaliação das potencialidades do jenipapeiro como planta fitorremediadora de cromo. Dissertação (Mestrado) - Dep. Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, UESC- BA, 2005.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C.; GUNSE, B. Effects of chromium VI on mineral element composition of bush beans. *Journal of Plant Nutrition*, v. 8, n. 3, p. 211-217, 1985.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C.; GRUNSE, B. Water relations of chromium VI treated bush bean (*Phaseolus vulgaris* L. cv. contender) under both normal and water stress conditions. *J. Exp. Bot.*, p. 178-187, 1986a.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Chlorophyll and carotenoid contents of *Phaseolus vulgaris* L. In: Relations to mineral nutrition disorders induced by chromium VI supply. *Photosynthetica*, v. 20, p. 249-255, 1986b.

BAXTER, A. P.; VAN DER WESTHUIZEN, G.C.A; EICKER, A. Morphology and taxonomy of South African isolates of *CoHetotrichum*. *South African Journal of Botany*, v. 2, p. 259-289, 1983.

BEYRUTH, Z. Macrófitas aquáticas de um lago marginal ao rio Embu-mirim, São Paulo, Brasil. *Saúde Pública*, São Paulo, v. 26, n. 4, ago. 1992.

BORGMANN, U. Metal speciation and toxicity of free metal ions to aquatic biota. In: NRIAGU, J. O. (Ed.). *Aquatic toxicology*. New York: Chichester, John Wiley & Sons, p. 47-72. 1983.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. *Química Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. 1. 1986.

CARDWELL, A. J.; HAWKER, D. W.; GREENWAY, M. Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemosphere*, v. 48, Issue 7, p. 653-663, Aug. 2002.

CETESB. *Relatório de estabelecimento de valores orientados para solos e água subterrâneos no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2001.

CHANEY, R. L. Plant uptake of inorganic waste constituents. In: PARR, J. F.; MARSH, P. D.; KLA, J. M. (Ed.). *Land treatment of hazardous wastes*. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation, p. 50- 76. 1983.

CHANEY, R. L.; MALIK, M.; LI, Y.M.; BROWN, S.L.; Brewer, E.P. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 8, Issue 3, p. 279- 284, Jun. 1997.

CLEMENT, R. E.; YANG, P. W. Environmental Analysis. *Review. Anal. Chem.*, 69, p. 251-287, 1995.

CONAMA; SEMAM; IBAMA. *Resoluções CONAMA 1984-1991*. 4. ed. Brasília: Secretaria do Meio Ambiente da Presidência da República, p. 78-95. 1992.

CORRADI, M. G.; BIANCHI, A.; ALBASINI, A. Chromium toxicity in *Salvia sclarea* 1. Effect os hexavalent chromium on seed germination and seedling development. *Environ. Exp. Bot.* v. 33. p. 405-413, 1993.

CSURHES, S.; EDWARDS, R. *Potential environmental weeds in Australia: Candidate species for preventative control*. Queensland: Department of Natural Resources, p. 137. 1998

DOMINGOS, V. D.; MARTINS, D.; MINOFERNANDES, D. Análise de crescimento em *Heteranthera reniformis*, sob diferentes teores de Ca, Mg e S. *Revista do Departamento de Agricultura FCA, UNESP, Campinas*, v. 65, n. 2, p. 325-335, 2006.

DORN, P. B.; RODGERS, J.H.; JOP, K.M, RAIA, J.C.; DICKSON, K.L. Hexavalent chromium as a reference toxicant in effluent toxicity tests. *Environ. Toxic. And Chem.*, v. 6, p. 435-444, 1987.

DUSHENKOV, V.; KUMAR, P.B.A.N.; MOTTO, H; RASKIN, I. Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environmental Science and Technology*, v. 29, p. 1239-1245, 1995.

DUSHENKOV, S.; VASUDEV, D.; KAPULNIK, Y.; GLEBA, D.; FLEISHER, D.; TING, K. C. Removal of uranium from water using terrestrial plants. *Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 12, p. 3468-3474, 1997.

EU. *Commission Regulation (ED) No 466/2001*. Setting maximum levels certain contaminants in food stuffs,. p. 13. 2001

FARAGO, M. E. Metal tolerant plants. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 36, p. 155-182, 1981.

FELTRE, R. *Química Geral*. 2. ed. São Paulo: Moderna, v. 1, p. 370. 1988.

FIDELMAN, P. I. J. Contribuição para mitigação dos impactos da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* sobre a zona costeira da Região Sul da Bahia, *Revista de Gerenciamento Costeiro Integrado*, Curitiba, v. 1, n. 1, p. 1-15, 2004.

GARBISU C. and Itziar A. Phytoextraction: a cost-effective plantbased technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*, v. 77, Issue 3, p. 229-236, May 2001.

GARDEA-TORRESDEY, J. L.; PERALTA-VIDEA, J. R., MONTES, M. Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by *Convolvulus arvensis* L.: impact on plant growth and uptake of nutritional elements. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 229-235, 2004.

GATTI, L. V. *Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do rio Moji-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP)*. Tese (Doutorado). Universidade de São Carlos, São Carlos, 1997.

GUILHERME, A. C. G. *Acumulação de Ruppia maritima Linnaeus em ensaio de fitorremediação*. Dissertação (Mestrado). Dep. Ciências dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, PUC-Rio, 2005.

GUILLIZZONI, P.; LAMI, A., MXKENZIE, J. A. The effect of chromium on growth and photosynthesis of a submerged macrophyte, *M. spicatum*. *Ecotoxicology*. Ed. By Rasmussen L. Proc. 3rd Okikos Conf. Ecol. Buli, Stockholm, v. 36, p. 90-96, 1984.

HOEHNE, F.C. *Plantas aquáticas*. São Paulo, Secr. Agricultura, p.94,1948.

HUTCHINSON, T. C.; CZYRSK, A. H. Heavy metal toxicity and synergism to floating aquatic weeds. *Verh. Int. Ver. Limnol.*, v. 19, p. 2102-2111, 1975.

IPCS INCHEM. *Chromium, Environmental Health Criteria 61*. Geneva, 1988. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>>

JAMIL, K.; HUSSAIN, S. Studies on water hyacinth as a biological filter for treating contaminants from agricultural wastes and industrial effluents. *J. Environ. Sci. Health B2*, v. 1, p. 103-112, 1987.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. London: Blackie & Son Ltd., 1992.

JORDÃO, C. P. *Chemical availability of heavy metal in aquatic environment*. 226 f. Tese (D. Sc.) - University of Bristol, Bristol, 1983.

KAR, R. N.; SAHOO, B. N.; SUKLA, L. B. Removal of Heavy metal from minewater using sulfate reducing Bacteria. *Pollution Research*, v. 11, p. 1-13, 1992.

KATZ, S. A.; SALEM, H. *The biological and environmental chemistry of chromium*. New York: VCH Publishers, 1994.

LARINI, L. *Toxicologia*. São Paulo: Manole, p. 157. 1987.

LENNTECH. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Cr.htm>>. Acesso em: 29 jun. 2005.

LIMA, I. V.; PEDROZO, M. F. M. *Ecotoxicologia do ferro e seus compostos*. Centro de Recursos Ambientais (BA) – CRA, (Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 4). 2001.

LORA, E. E. S. *Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte*. 2. ed. Rio de Janeiro: Ed Interciência, p. 481. 2002.

LOW, K. S., LEE, C. K., Removal of arsenic from solution by water hyacinth (*Eichhomia crassipes*). *Ibid*, v. 13(1), p.129-131, 1990.

LYTLE, C. M., LYTLE, F.W., YANG, N. QIAN, J. HANSEM, D. ZAYED, A., Terry, N. Phytoavailability and toxicity of trivalent and hexavalent chromium to *Brassica juncea*. *Environ. Sci. Techno.* 32, p. 3087-3093, 1998.

MAINE, M. A.; DUARTE, M. V.; SUNÉ, N. L. Cadmium Uptake by Floating Macrophytes. *Water Research*, v. 35, Issue 11, p. 2629-2634, 2000.

MALLIN, M. A.; ENSIGN, S. H.; WHEELER, L. T.; MAYES, B. D. Pollutant Removal Efficacy Of Three Wet Detention Ponds. *Journal Environmental Quality*, v. 31, p. 654-660, March-Apr. 2002.

MANGABEIRA, P. A.; MIELKE, M.S.; ARANTES, I.; OLIVEIRA, A.H.; Rocha, D.C. *Bioaccumulation of chromium in aquatic macrophyte Borreria scabiosoides Cham. & Schlttdl.* Applied Surface Science v.252 p. 6816–6819, Juny 2006.

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; SHULZE, D. G. Trace elements in Cerrado soils. In: ALVAREZ, V. *et al. Tópicos em ciências do solo (topic in soil science)*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, Cap. 3, p. 103-142: Trace elements in Cerrado Solis. 2002.

MARSHALL, S. *Pollutant Removal Handbook*. New Jersey, London: Noyes Data Corporation, Park Ridge, p. 116-135. 1973.

MEAGHER R. B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology*, v. 3, Issue 2, p. 153-162, Apr. 2000.

MELO, E. Levantamento da família Polygonaceae no estado da Bahia. *Rodriguésia Revista do Jardim Botânico do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, v. 50, n. 76-77, p. 29-47, 1999.

MORAL, R.; PEDRENO, I; Distribution and accumulation of heavy metals (Cd, Ni and Cr) in tomato plant. *Fresenius Environ. Bull*, v. 3, p. 395-399, 1994.

MORAL, R.; NAVARRO, J.; PEDRENO, I.; GOMEZ, J. M. Effects of chromium on the nutrient element content and morphology of tomato. *Journal of Plant Nutrition*, v. 18, n. 4, p. 815-822, 1995.

MOREIRA-NODERMANN, L. M. A. Geoquímica e o meio ambiente. *Geochimica Brasiliensis*, v. 1, n. 1, p. 89-107, 1987.

MOZETO, A. A.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Biogeochemical Properties at the Jataí Ecological Estation Wetland (Mogi-Guaçu River, São Paulo, SP). *Ciência e Cultura*, v. 49, p. 25-33, 1997.

NAQVI, S. M; RIZVI, S. A. Accumulation of Chromium and Copper in Three Different Soils and Bioaccumulation in an Aquatic Plant, *Alternanthera philoxeroides*. *Environ Contam Toxicol*, New York, v. 65, p. 55-61, 2000.

NIR, R.; GASITH, A.; PERRY, A. S. Cadmium uptake and toxicity to water hyacinth: effect of repeated exposures under controlled conditions. *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, v. 44, p. 149-157, 1990.

OLDIGES, H.; HOCHRAINER, D.; GLASER, U. Long-term inhalation study with Wistar rats and four cadmium compounds. *Toxicol Environ Chem.*, v. 19, p. 217-222, 1989.

OLIVEIRA, A. H; SEVERO, M.I.G; MANGABEIRA, P.A; Barbier, F. *Plasma source mass spectrometry (ICP-BAD) application to multi-element analysis in sediment and water samples*. Paper Presented in 25th Annual International Conference On Heavy Metal In The Environment (J. Nriagu, Editor), Contribution 1368. University of Michigan, School of Public Health, AnnArbor, MI. (CD-ROM). 2000.

OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M.A.O; JORDÃO, C.P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. *R. Bras. Fisiol. Veg.*, 13(3), p. 329-241, 2001.

PART, P.; SVANBERG, O.; KIESSLING, A. The availability of cadmium to perfused rainbow trout gills in different water qualities. *Water Res.*, v. 19: p. 427-434, 1985.

PAULINO, C. V. H. *Tendências de Hidrólise dos Compostos de Cr(III) com Ácidos Poliaminocarboxílicos*. Dissertação (Mestrado). Dep. Química, PUC-Rio, 1993.

PERALTA-VIDEA, J. R.; DE LA ROSA, G.; GONZALEZ, J.H. Effects of the growth stage on the heavy metal tolerance of alfalfa plants. *Advances in Environmental Research*, v. 8, Issues 3-4, p. 679-685, March 2004.

PINHO, A. G. *Estudo da qualidade das águas do rio Cachoeira - região sul da Bahia, Ilhéus*: Dissertação (Mestrado). PRODEMA/UESC, 2001.

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando *Cocos nucifera*. Dissertação (Mestrado), PUC-RJ, 2005.

PINTO, C. L. R.; CAÇONIA, A.; SOUZA, M. M. Utilization of *Water Hyacinth* for Removal and Recovery of Silver from Industrial Wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 9(10), p. 89-101, 1987.

PRASAD, M. N. V.; GREGER, M.; LANDBERG, T. *Acacia nilotica* L. bark removes toxic metals from solution: Corroboration from toxicity bioassay using *Salix viminalis* L. in hydroponic system. *International Journal of Phytoremediation*, v. 3, n. 3, p. 289-300, 2001.

QIAN, J. H.; ZAYED, A.; ZHU, Y.L.; YU, M.; TERRY, N. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: III. Uptake and accumulation of ten trace elements by twelve plant species. *J Environ Qual*, 28(5), p. 1448-1456, 1999.

RASKIN, L.; ENSLEY, B. *Phytoremediation of toxic metals-using plants to clean up the environment*. New York: John Wiley & Sons, p. 303. 2000.

RAVERA, O.; CENCI, R.; BEONE, G.M.; DANTAS, M.; LODIGIANI, P.; LIMNOL, J. Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment. *J. Limnol.*, 62(1), p. 61-70, 2003.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review. *Wat. Res.*, v. 25, n. 7, p. 807-816, 1991.

SALT, D. E.; SMITH, R.D.; RASKIN, I. Phytoremediation. *Ann.Rev. Plant Physiol. Plant. Mol. Bio.* v. 49, p. 643-668, 1998.

SAMANTARAY, S.; DAS, P. Accumulation and distribution of chromium, nickel and iron in the mungbean plant. *Fresenius Envir. Buli.*, v. 6, p. 633-641, 1997.

SAMANTARAY, S. ROUT, G.R.; DAS, P. Role of Chromium on plant growth and metabolism. *Acta Physiologiae Plantarum*, v. 20, n. 2, p. 201-212, 1998.

SAWIDIS, T.; CHETTRI, M.K.; ZACHARIADIS, G.A.; STRATIS, J.A. Heavy metals in aquatic plants and sediments from water systems in Macedonia, Greece. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32, p. 73-80, 1995.

SCHMIDT, W. Influence of Chromium (III) on root-associated Fe(III) reductase in *Plantago lanceolata* L. *Journal of Experimental Botany*, 1996.

SCHNEIDER, A. H., MISRA, J. RUBIO, M. and SMITH, R. W., *Eichhornia crassipes* as Biosorbent for Heavy Metals Ions. *Minerals Engineering*, 8(9), p. 979-988, 1995.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the non living biomass of freshwater macrophytes. *Environmental Science and Technology*, v. 33, n.1 3, p. 2213-2217, 1999.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. Biosorption of metals into plant biomass. Exchange Adsorption or Surface Precipitation? *International Journal of Mineral Processing*, v. 62, p. 111-120, 2001.

SCHOEDER, H. A. Essential trace metals in mam: copper. *Journal of Chronic Diseases*, v. 19, p. 1007-1034, 1966.

SEVERO, M. I. G. OLIVEIRA, H. A.; MANGADEIRA A.O.P. *Analysis of metal in the Cachoeira Basin- Brazil: concentracions in aquatic organism*. Paper presented in 25th Annual International Conference on Heavy Metal in the Enviroment. School of Public Health, Ann. Arbor, MI. (CD-ROM). 2000.

SEVERO, M. I. G. OLIVEIRA, H. A.; CARNEIRO G. C.; ALMEIDA, P.; VEADO, R. V. INAA and ICP-MS Methods for Biological Tissues Studies. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 17, n. 3, p. 110-115, 2004.

SOARES, M. R. DE AGUIAR, A.M; SIQUEIRA, O.; MOREIRA, F.M.S. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. *R. Bras. Fisiol. Veg.*, 13(3), p. 302-315, 2001.

SOARES, M. R. *Coefficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do estado de São Paulo*. Tese (Doutorado). Dep. Agronomia, USP, São Paulo, 2004.

SOLTAN, M. E.; RASHED, M. N. *Laboratory study on survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentrations*. Egypt: Elsevier Science Ltd., 2001.

SOLTAN, M. E.; RASHED, M. N. Laboratory study on the survival of *water hyacinth* under several conditions of heavy metal concentrations. *Advances in Environmental Research*, 7, p. 321-334, 2003.

SOUZA, V. L.; SILVA, C. D. Estudo anatômico de *Polygonum ferrugineum wedd.* (Polygonaceae) submetida ao tratamento com cádmio. ERBOT - XXV Encontro Regional de Botânicos - Sociedade Botânica do BRASIL, 2004.

SPRAGUE, J. Factors that modify toxicity. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. (Ed.). *Fundamentals of aquatic toxicology*. New York: Hemisphere Publishing Corporation, p. 124-163. 1985.

SRIVASTAVA, S.; PRAKASH, S.; SRIVASTAVA, M.M. Chromium mobilization and plant availability - the impact of organic complexing ligands. *Plant and Soil*, v. 212, Issue 2, v. 6, p. 201-206, 1999.

STAVES, R. P.; KNAUS, R. M. Chromium removal from water by three species of duckweeds. *Aquatic Botany*, v. 23, p. 261-273, 1985.

ST-CYR, L.; FORTIM, D.; CAMPBELL, P. G. C. Microscopic observations of the iron plaque of a submerged plant (*Vallisneria americana Michx*). *Aquatic Botany*, 46, p. 155-167, 1993.

SUNDA, W. G., ENGEL, D. W., THUOTTE, R. M. Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp, *Palaemonetes pugio*: Importance of free cadmium ion. *Environ. Sci. Technol.*, v. 12, p. 409-413, 1978.

SUSEELA, M. R.; SINHA, S.; SINGH, S.; SAXENA, R. Accumulation of chromium and scanning electron microscopic studies in *Scirpus lacustris* L

treated with metal and tannery effluent. *Bull Environ Contam Toxicol*, v. 68, p. 540-548, 2002.

TAKENAKA, S.; OLDIGES, H.; KONIG, H.; HOCHRAINER, D. Carcinogenicity of cadmium chloride aerosols in Wrats. *J. Natl Cancer Inst.*, v. 70, p. 367-373, 1983.

UNIVERSIDADE DA FLÓRIDA. Disponível em: <<http://flmnh.ufl.edu/herbarium/cat/imagesearch.asp?browse=Browse>>. 2005.

VALITUTTO, R. S. *Acumulação de Poluentes Inorgânicos Por Macrófitas Aquáticas nos Reservatórios de Santana e Vigário, Barra do Piraí- RJ*. Dissertação (Mestrado), Dep. Química, UFF, Niterói, 2004.

VERKLEIJ, J. A .C.; PRAST, J. E. Cadmium tolerance and co-tolerance in *Silene vulgaris* (Moench.) Garcke [= *S. cucubaius* (L) wilb.]. *The New Phytologist*, London, v. 111, n. 4, p. 637-645, 1989.

WEBB, C. J., W. R. SYKES AND P. J. GARNOCK-JONES. Flora of New Zealand, Volume IV: Naturalised pteridophytes, gymnosperms, dicotyledons. Christchurch, DSIR, Botany Division. p. 101, 1988.

WEBELEMENTS. *Chemistry*. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 20 jun. 2005.

WEIS, J. S.; WEIS, P. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, v. 29, p. 529-540, 2003.

WORD HEALTH ORGANIZATION. *Cadmium (Environmental Health Criteria 134)*, Geneva : WHO, 1992.

WORD HEALTH ORGANIZATION. *Trece elements in human nutrition and health*. Geneva: WHO, 1996.

ZARANYIKA, M. F.; MUTOKO, F.; MURAHWA, H. Uptake of Zn, Co, Fe and Cr by *water hyacinth (Eichhornia crassipes)* in Lake Chivero, Zimbabwe. *The Science of the Total Environment*, v. 153, p. 117-121, 1994.

ZAYED, A.; LYTLE, C.M.; TERRY, N. *Planta*, 206, p. 293-299, 1998.

ZURAYK, R.; SUKKARIYAH, B.; BAALBAKI, R. Common Hydrophytes as Bioindicators of Nickel, Chromium and Cadmium Pollution. *Kluwer Academic Publishers*, Netherlands, v. 127, p. 373-388, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)