



**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

***ROSANNA STROLLA VALITUTTO***

***ACUMULAÇÃO DE POLUENTES INORGÂNICOS POR  
MACRÓFITAS AQUÁTICAS NOS RESERVATÓRIOS DE  
SANTANA E VIGÁRIO, BARRA DO PIRAI-RJ.***

**Niterói  
2004**

*ROSANNA STROLLA VALITUTTO*

ACUMULAÇÃO DE POLUENTES INORGÂNICOS POR MACRÓFITAS  
AQUÁTICAS NOS RESERVATÓRIOS DE SANTANA E VIGÁRIO,  
BARRA DO PIRAÍ-RJ.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Silvia Maria Sella

**Niterói**

2004

ROSANNA STROLLA VALITUTTO

**ACUMULAÇÃO DE POLUENTES INORGÂNICOS POR MACRÓFITAS  
AQUÁTICAS NOS RESERVATÓRIOS DE SANTANA E VIGÁRIO,  
BARRA DO PIRAÍ-RJ.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Silvia Maria Sella - **Orientadora**

GQA/IQ/UFF

---

Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho

GEO/IQ/UFF

---

Profa. Dr<sup>a</sup>. Aída Maria Bragança Bittencourt Filha

GQA/IQ/UFF

---

**Prof. Dr. Wolfram Baumann**  
Universidade de Mainz - Alemanha

---

Profa. Dr<sup>a</sup>. Moemy Gomes de Moraes

LABES/IB/UFF

Niterói  
2004

Aos meus filhos Tiago e Bruna,  
meus amores. À minha mãe, pela ajuda incansável, sempre torcendo pelo meu  
sucesso, e ao meu pai, seja onde estiver, deve estar vibrando orgulhoso.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela força que me deu para chegar até aqui.

Aos meus filhos, e a toda minha família pela força e incentivo, que sempre compreenderam as minhas ausências em vários momentos, em virtude de estar em dedicação ao meu trabalho.

À Eduardo, pelo companheirismo e dedicação.

Às grandes amigas, Ana e Liliane pelo incentivo, sempre tão solícitas e presentes, valeu mesmo.

À minha orientadora, pela paciência, compreensão em todas as horas, grande ajuda e excelente orientação.

Às amigas de curso, Alessandra, Patrícia e Renata, pelas horas de estudo, apoio e descontração.

Ao Departamento de Química Orgânica da UFF, onde sou funcionária, em especial à Prof. Maria Fernanda pela apoio e compreensão empenhados durante a realização desse trabalho.

Aos professores do Curso de Pós-graduação em Química.

Ao Prof. Emmanoel pela colaboração durante a realização deste trabalho.

A Profa. Moemy pelas valiosas informações.

A LIGHT pelo apoio logístico.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	I
LISTA DE FIGURAS .....	II
RESUMO .....	III
ABSTRACT .....	IV
1. INTRODUÇÃO .....	12
2. OBJETIVOS .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
3. JUSTIFICATIVA .....	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
4.1 TIPOLOGIA INDUSTRIAL DO RIO PARAÍBA DO SUL .....	18
4.2 NUTRIÇÃO MINERAL .....	18
4.3 BIOREMEDIAÇÃO .....	20
4.4 REMOÇÃO DE ÍONS ATRAVÉS DAS PLANTAS .....	21
5. PARTE EXPERIMENTAL .....	31
5.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM .....	31
5.2 AMOSTRAGEM .....	35
5.3 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS .....	35
5.4 ANÁLISES .....	35
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	36
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA .....	36

6.2 TEORES DOS ELEMENTOS NA FRAÇÃO DISSOLVIDA E NA FRAÇÃO PARTICULADA .....	37
6.3 TEORES DOS ELEMENTOS NAS PLANTAS .....	41
6.4 FATORES DE BIOCONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS ESPÉCIES ESTUDADAS .....	53
7. CONCLUSÕES .....	61
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01:	Tipologia industrial do Rio Paraíba do Sul na região do Rio de Janeiro .....	20
Tabela 02:	Média (n=3) e desvio padrão dos valores de pH, condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), oxigênio dissolvido (OD, mg/L) e sólidos totais dissolvidos (STD, mg/L) .....	37
Tabela 03:	Dados de pH e condutividade ( $\mu\text{S. cm}^{-1}$ ) de alguns rios brasileiros .....	37
Tabela 04:	Teores dos elementos na fração particulada, nos três pontos de coleta .....	38
Tabela 05:	Teores dos elementos na fração dissolvida, nos três pontos de coleta .....	39
Tabela 06:	Teores dos elementos mais abundantes (1,0 – 20 mg/g) nas plantas em função dos reservatórios .....	42
Tabela 07:	Teores médios (n=2) dos elementos intermediários (0,1 – 300 $\mu\text{g}/\text{g}$ ) nas plantas em função dos reservatórios .....	44
Tabela 08:	Teores dos elementos nas plantas estudadas apresentados na literatura .....	47
Tabela 09:	Teores dos elementos menos abundantes (0,01 – 2,0 $\mu\text{g}/\text{g}$ ) nas plantas em função dos reservatórios .....	49
Tabela 10:	Valores médios (n=2) de FBCs dos elementos mais abundantes nas plantas .....	53
Tabela 11:	Valores médios (n=2) de FBCs dos elementos intermediários nas plantas .....	64
Tabela 12:	Valores médios (n=2) de FBCs dos elementos menos abundantes nas plantas .....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01:	Importância metabólica e nutricional dos elementos e sua classificação .....	19
Figura 02:	Localização do esquema de transposição do Rio Paraíba do Sul .....	33
Figura 03:	Macrófitas aquáticas flutuantes mais abundantes nos reservatórios .....	34
Figura 04:	Macrófitas aquáticas flutuantes no reservatório de Vigário (Ponto 3) .....	35
Figura 05:	Teores médios (n=2) dos elementos mais abundantes nas quatro espécies analisadas .....	42
Figura 06 (A e B):	Teores médios (n=2) dos elementos intermediários nas quatro espécies analisadas .....	45
Figura 07:	Teores médios (n=2) dos elementos menos abundantes nas quatro espécies analisadas .....	50
Figura 08:	Estrutura da fitoquelatina .....	52
Figura 09:	Estrutura do citrato e do malato .....	52
Figura 10:	Valores de FBCs dos elementos (escala logarítmica) mais abundantes nas quatro espécies analisadas .....	54
Figura 11: (A e B)	Valores de FBCs dos elementos (escala logarítmica) intermediários nas quatro espécies analisadas .....	57
Figura 12:	Valores de FBCs dos elementos (escala logarítmica) menos abundantes nas quatro espécies analisadas .....	57

### III

## RESUMO

O rio Paraíba do Sul cruza três dos mais importantes estados do Brasil: Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro. Este rio é a principal fonte de água potável para mais de 11 milhões de pessoas no Rio de Janeiro e também é usado para disposição de efluentes industriais nos três estados. Além disso, recebe esgoto urbano das cidades por onde passa.

Em Barra do Pirai, RJ., 40% da água do rio é bombeada para formar dois reservatórios, chamados Santana e Vigário, que são utilizados para geração elétrica. A partir daí, a água é desviada para o rio Guandú que abastece a segunda maior estação de tratamento de água do mundo.

Nestes reservatórios, macrófitas aquáticas cobrem uma grande área na superfície da água, e devem ser removidas periodicamente. Estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de converter esta biomassa em uma fonte útil, tal como alimentação animal, fertilizante ou produção de energia.

Este trabalho tem como objetivo determinar a extensão de acumulação de elementos inorgânicos em quatro macrófitas mais abundantes (*Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes* e *Eichhornia azurea*) nestes reservatórios.

Para tal estudo, amostras de água foram coletadas em três pontos ao longo dos reservatórios, filtradas (0,45 $\mu$ m), acidificadas e estocadas sob refrigeração até análise. Amostras de sólidos em suspensão foram secas a 60<sup>o</sup>C, até pesos constantes e estocadas. Amostras de planta foram coletadas; lavadas com água corrente; secas no local e transportadas em pacotes de papel. No laboratório, essas amostras de planta foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 60<sup>o</sup>C até peso constante, moídas e acondicionadas até análise. A determinação dos elementos nos três tipos de amostra foi realizada utilizando-se a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), ELAN 6000, Perkin-Elmer, Sciex.

Em geral, todas as quatro espécies de planta acumularam os elementos estudados. No entanto, o fator de bioacumulação (FBC), o qual representa a razão entre o teor do elemento na planta e o teor deste mesmo elemento na água, é característico de cada espécie, com exceção de Ti, Cu, Zn, Rb, Sr, Se e Mo, os quais foram igualmente acumulados em todas as plantas.

## I

**ABSTRACT**

Paraíba do Sul River (1,145 km long) crosses three of the most important and developed states of Brazil: Minas Gerais, São Paulo and Rio de Janeiro. It is the main water supply for more than 11 million people in Rio de Janeiro City, and it is also used extensively as a waste disposal system by industrial facilities in all three states. Moreover it receives untreated urban sewage from the cities it crosses.

At the end of this very industrialised region, 40% of the river water is pumped up to form dams, named Santana and Vigário, for electrical generation. Then, the water runs down to form Guandú River, that will run to the second biggest Water Treatment Plant of the world.

In those dams, aquatic macrophytes cover a large proportion of the surface area and has to be removed periodically. There has been an emphasis on converting this biomass into a useful resource, such as animal feed, fertilisers or for energy production.

The aim of this work is to determine the extent of inorganic elements accumulation in the most abundant aquatic macrophytes (*Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes* e *Eichhornia azurea*) existing in those dams.

For this purpose water samples were collected in three sites along the dams, filtered (0,45µm), acidified and stored in refrigerator until analysis. Suspended solids were dried to constant weight at 60°C and stored. Plant samples from different species were collected, washed with water and packed in paper bags until lab. In the laboratory, plant samples were washed several times with distilled water, dried at 60°C during 2 hs, grounded and stored until analysis. The determination of the elements was performed using ICP-MS, ELAN 6000, Perkin-Elmer, Sciex.

In general, all plant species accumulates the elements studied. However, each specie has a different bioaccumulation factor (BCF), which is the ratio between the element content in the plant and the element content in the water. Exception should be made for Ti, Cu, Zn, Rb, Sr, Se and Mo, whose BCF values were similar in all species.

## 1 – INTRODUÇÃO

A ocupação da bacia do Rio Paraíba do Sul se deu ao longo dos diversos ciclos econômicos: da cana-de-açúcar (século XVII), do café (final do século XVIII e século XIX), chegando ao ciclo industrial, no século XX. Todas essas atividades econômicas foram desenvolvidas de forma predatória, contribuindo para que a bacia chegasse ao estado de degradação ambiental em que se encontra hoje. Apesar do declínio da economia cafeeira, viu-se a bacia provida de uma boa infra-estrutura de transportes que, aliada à posição geográfica, à disponibilidade de recursos hídricos e à facilidade de obtenção de energia elétrica, estabeleceu as bases para o progresso subsequente com a formação de um importante eixo industrial entre São Paulo e Rio de Janeiro.

A bacia do Rio Paraíba do Sul tem sua nascente na Serra da Bocaina a 1.800 metros de altitude, no estado de São Paulo. É formada pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna. Sua área é de 55,500 Km<sup>2</sup> estendendo-se pelo estado de São Paulo (13,900 Km<sup>2</sup>), abrangendo 180 municípios – 88 em Minas Gerais, 53 no estado do Rio de Janeiro e 39 no estado São Paulo. A área da bacia corresponde a cerca de 0,7% da área do país e, aproximadamente, a 6% da região sudeste do Brasil. No Rio de Janeiro, a bacia abrange 63% da área total do estado; em São Paulo, 5% e em Minas Gerais apenas 4%. Tem percurso de 1,150 Km e sua foz é no Oceano Atlântico, no município de São João da Barra – RJ.

Entre os principais usos da água estão: a captação para uso doméstico – 64 mil litros por segundo (17 mil para abastecimento domiciliar da população residente na bacia, mais 47 mil para o abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro); uso industrial – 14 mil litros por segundo; uso agrícola: 30 mil litros por segundo; geração de energia elétrica, além de pesca e aquicultura, recreação e turismo. (<http://www.ceivap.org.br>).

Esse rio é a principal fonte de água potável para mais de 11 milhões de pessoas no Rio de Janeiro e também é usado para disposição de efluentes industriais e domésticos nos três estados.

Estima-se que 40% da água do rio é bombeada para formar dois reservatórios designados Santana e Vigário, localizados no estado do Rio de Janeiro, Barra do Piraí, que são utilizadas para geração de energia elétrica. A partir daí, a água é

desviada para o rio Guandu que abastece a segunda maior estação de tratamento de água do mundo.

Nesses reservatórios, macrófitas aquáticas cobrem uma grande área na superfície da água e devem ser removidas periodicamente. As macrófitas mais abundantes são *Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes* e *Eichhornia azurea*; todas flutuantes.

As macrófitas aquáticas flutuantes são vegetais superiores que flutuam na superfície da água cujas raízes não são ancoradas ao substrato.

A *S. auriculata* é uma planta pertencente à família das Salviniaceae, do gênero Pteridophyta. A literatura sobre *Salvinia auriculata* é escassa, porém esta espécie foi descrita por Aublet, a partir de exemplares provenientes da Guiana, tendo ampla distribuição nativa nos neotrópicos, estendendo-se do México e Ilhas Galápagos através da América Central e Antilhas e da maior parte da América do Sul, até o sul do Brasil (Sculthorpe, 1967).

A *P. stratiotes* pertence à família das Araceae, do gênero Spermophyta possui folhas que são dispostas em rosetas e as radicais tem o pecíolo maior e mais largo do que as outras; são espatuladas, obtusas, com a face superior de cor verde aveludada, pulverulentas, tendo 7 nervuras simples e longitudinais; a face inferior é de cor verde pálida esbranquiçada e cutanilhosa; as folhas radicais tem 9 cm de comprimento sobre 2 cm de largura na base e 6 cm no ápice; as outras folhas são de tamanho variável atingindo as vezes 12 cm de comprimento sobre 9 cm de largura no ápice. (<http://www.tomdaservas.com.br/alfacedagua.htm>)

A *E. crassipes* pertence a família das Pontedereaceae, do gênero Spermophytas. Esta espécie foi descrita por von Martius a partir de exemplares coletados no Brasil. Apresenta ampla distribuição em regiões tropicais e subtropicais. É nativa do Brasil, provavelmente da Região Amazônica, tendo uma distribuição extensiva centrada no Norte e Nordeste do Brasil e Venezuela, sendo particularmente abundante na Região de Pernambuco, Bacia Amazônica e Baixo Orenoco. Pode também se estender como planta nativa em parte da América Central e nas ilhas maiores do Caribe, ainda que algumas dessas ocorrências possam ser devidas à introdução recente. Durante os últimos 90 anos expandiu sua distribuição nativa (Beyruth, 1992).

A *E. azurea* pertence a família das Pontedereaceae, do gênero Spermaphytas. É uma planta grande, com 60-70 cm de altura e folhas de até 20 cm de comprimento (quase 40 cm de diâmetro). É uma planta perene, flutuante e suas folhas são arredondadas e espongiiforme com aproximadamente 13 cm. ([http://www.aquahobby.com/garden/b\\_eichhornia.php](http://www.aquahobby.com/garden/b_eichhornia.php))

Estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de converter essa biomassa em uma fonte útil, tal como alimentação animal, fertilizante ou produção de energia, assim como sobre a capacidade que essas plantas possuem em acumular metais.

Entretanto, qualquer que seja o destino dado a essa biomassa é fundamental que se conheça seus teores de nutrientes e poluentes.

## 2 - OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo geral.

Este trabalho tem como objetivo determinar a extensão da acumulação de elementos inorgânicos nos quatro tipos de macrófitas aquáticas mais abundantes (*Eichhornia azurea* (Swartz) Kunth; *Eichhornia crassipes* (Martius) Solms; *Salvinia auriculata* (Aubl.) e *Pistia stratiotes* L.), nos reservatórios de Santana e Vigário em Barra do Piraí, RJ.

### 2.2 – Objetivos específicos.

- caracterizar os parâmetros físico-químicos da água dos reservatórios;
- determinar a partição dos elementos nas frações dissolvida e particulada;
- fornecer subsídios na proposição de um destino adequado a essa biomassa.

### 3 - JUSTIFICATIVA

O sistema de geração de energia no estado do Rio de Janeiro é baseado no Sistema Light, que é constituído por um conjunto de obras hidráulicas destinadas à transposição de águas do rio Paraíba do Sul para a vertente Atlântica da Serra do Mar, com a finalidade de aproveitar o potencial elétrico propiciado por uma queda d'água de 295,50 m. Essa transposição entrou em operação em 1952 e é feita a partir da usina elevatória de Santa Cecília, que tem capacidade de desviar até 160 m<sup>3</sup>/s. Esse desvio permitiu que o antigo Distrito Federal iniciasse a exploração do rio Guandu para fins de abastecimento de água com a entrada em operação de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) em 1958.

A transposição de águas do rio Paraíba do Sul é uma intervenção que trouxe dois benefícios significativos para o Estado do Rio de Janeiro: suprimento de energia elétrica e fonte de água para consumo humano.

Os reservatórios de Santana e Vigário do Sistema Light, situados no município de Barra do Piraí, operam bombeando a água acumulada no reservatório de Santana para o reservatório de Vigário, numa vazão de 178 m<sup>3</sup>/s. A altura de recalque é de 35,0 m e a capacidade máxima do conjunto de bombas é de 189 m<sup>3</sup>/s. O reservatório de Vigário possui um sumidouro, de 690 m de comprimento, por onde a água escoava chegando até as turbinas da Hidrelétrica (COMASE, 1995).

Nesses reservatórios ocorre o crescimento desordenado de várias espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (de 80,000 a 120,000 toneladas de plantas por ano). As mais abundantes e que foram estudadas são: *Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata*.

A grande velocidade de desenvolvimento e multiplicação dessas plantas em águas poluídas provoca desde obstrução das bombas da elevatória e do sumidouro até a redução de sua vida útil por acúmulo de matéria orgânica. Para evitar tal obstrução, foram feitas barragens de contenção e, periodicamente, essa biomassa é removida por meios mecânicos através de colhedoras flutuantes, sem qualquer aproveitamento, e disposta de forma inadequada.

Um possível destino seria a utilização da biomassa seca como adubo, devido ao seu alto teor de nutrientes. No entanto, considerando a elevada capacidade dessas plantas em acumular metais, os quais, dependendo do nível de

concentração, podem tornar-se uma ameaça à saúde humana, visto isso, faz-se necessário uma caracterização da biomassa para verificar a viabilidade do seu uso.

## 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 - Tipologia Industrial do Rio Paraíba do Sul.

As indústrias situadas na bacia são, aproximadamente, 8,500, sendo que, 2,500 em São Paulo, 4,000 no Rio de Janeiro e 2,000 em Minas Gerais. (<http://www.ceivap.org.br>).

A tipologia industrial do Rio Paraíba do Sul (RJ), até a Usina Elevatória de Santa Cecília, que abastece os reservatórios onde foram feitas as coletas, demonstra que as maiores fontes de possíveis contaminantes são aquelas oriundas de atividades industriais, principalmente relacionadas às indústrias química, siderúrgica e metalúrgica, conforme apresentada na Tabela 01.

### 4.2 - Nutrição Mineral.

Os elementos minerais são adquiridos pelas plantas na forma de íons inorgânicos, presentes no meio em que vivem, sendo removidos através da grande área superficial de suas raízes.

Somente certos elementos são essenciais ao crescimento da planta para completar seu ciclo de vida. Esses elementos são classificados, de acordo com a quantidade necessária para o vegetal, em macronutrientes (N, K, Ca, Mg, P, S e Si) e micronutrientes (Cl, Fe, B, Mn, Na, Zn, Cu, Ni e Mo). A Figura 01 representa a importância metabólica e nutricional dos elementos e sua classificação.

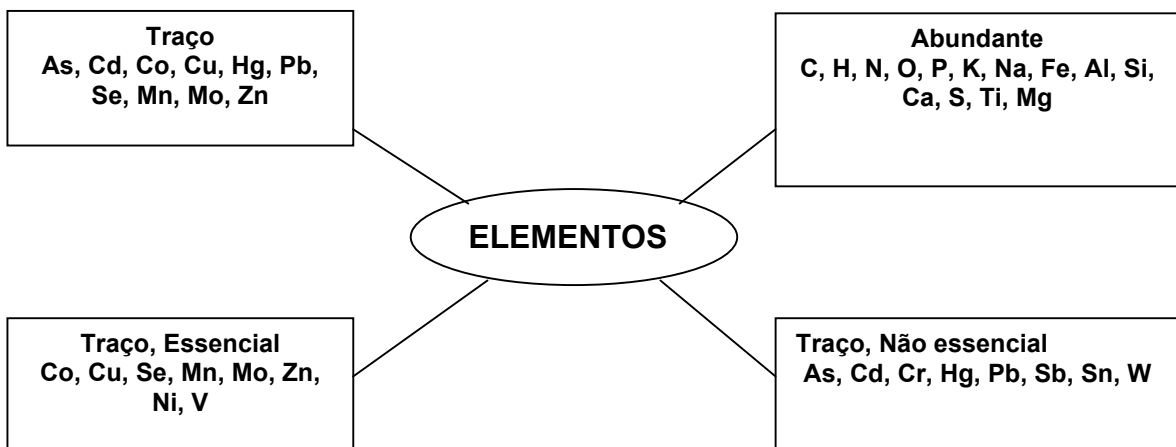


Figura 01: Importância metabólica e nutricional dos elementos e sua classificação.

Fonte: Bittencourt Filha, 2000.

Tabela 01: Tipologia industrial do Rio Paraíba do Sul na região do Rio de Janeiro.

<b>INDÚSTRIAS</b>	<b>ATIVIDADE</b>	<b>TSS*</b>
Monsanto do Brasil Ltda	Indústrias químicas	4,5
Rhodia S.A.	Fibras sintéticas	0,038
Petrobrás – REVAP	Indústria petroquímica	3
Nestlé Ind. Com. Ltda	Fabricação de doces	0,01
I.Q.T. – Ind. Quím. de Taubaté S.A.	Indústrias químicas	4,5
Cia. De Zorzi de Papéis	Produção de celulose	21
Villares Indústrias Base S.A.	Laminação e trefilação	1,1
Cia. Antártica Paulista IBBC	Refrigerantes	0,0007
Granja Itambi Ltda	Abatedouro de aves	0,3
Indústria de Papel Simão S.A.	Indústrias químicas	4,5
Indústria de Papel Simão S.A.	Produção de papel	111,5
Indústria Química Resende	Indústrias químicas	4,5
Cyanamid Química do Brasil	Indústrias químicas	4,5
Siderúrgica Barra Mansa	Moagem/minérios	0,21
Siderúrgica Barra Mansa	Altos fornos	6,3
Siderúrgica Barra Mansa	Mecânica geral	1,1
Siderúrgica Barra Mansa	Laminação e trefilação	0,15
Cia. Estanífera do Brasil	Metalurgia de estanho	-
Cia. Siderúrgica Nacional	Altos fornos	6,3
Cia. Siderúrgica Nacional	Fabricação de cimento	0,4
Cia. Siderúrgica Nacional	Mecânica geral	0,15
Cia. Siderúrgica Nacional	Laminação e trefilação	0,15
Metalúrgica Bárbara S.A.	Laminação e trefilação	0,15
Fornasa A.A.	Aciaria	1,7
THYSSEN Fundições Ltda	Laminação e trefilação	0,15
DUPONT do Brasil S.A.	Indústrias químicas	4,5

\*TSS – Totais Sólidos Suspensos – valores em Kg por dia para cada indústria.

Fonte: Mesquita, 2001.

### 4.3 - Bioremediação

A contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados causa perturbações no funcionamento natural do ecossistema. As principais fontes de contaminação de metais pesados são: aerossóis industriais urbanos provenientes da queima de combustível fóssil e outros processos industriais; rejeitos líquidos e sólidos gerados pelo homem ou pelos animais; atividades de mineração; produtos utilizados na indústria e na agricultura. Os metais pesados também chegam aos corpos d'água via intemperismo, assim como por descarga direta de efluentes domésticos e industriais.

O que diferencia os metais pesados de outros poluentes tóxicos é a sua não biodegradabilidade. A toxidez dos metais se deve a sua habilidade para se ligar a moléculas de proteínas (*Kar and 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.

As tecnologias químicas utilizadas para redução da poluição são geralmente de alto custo e na maioria das vezes geram rejeitos secundários que podem perturbar o funcionamento do ecossistema. A biotecnologia tem se apresentado como alternativa em programas de despoluição. Com isso, a bioremediação surge como uma alternativa bastante interessante na medida em que recupera áreas poluídas e degradadas com o uso de organismos vivos. Nesse âmbito, destaca-se a fitoremediação, que atua principalmente na despoluição de sistemas aquáticos. A fitoremediação fornece melhores resultados em níveis de poluição baixos ou médios e em locais contaminados com metais.

Na fitoremediação, as plantas são usadas para estabilizar ou para remover metais do solo ou da água contaminada através de cinco mecanismos: adsorção e assimilação dos contaminantes (fitoacumulação); volatilização dos contaminantes na atmosfera (fitovolatilização); degradação dos contaminantes dentro do tecido da planta utilizando enzimas (fitodegradação); estímulo de biodegradação através de atividades na rizosfera das plantas (rizodegradação); adsorção e precipitação eliminando a biodisponibilidade de metais pesados e tóxicos dos solos (fitoestabilização) (*Flathman and Lanza, 1998*).

Macrófitas aquáticas são utilizadas com esse fim. Essas plantas são classificadas como submersas, flutuantes ou emergentes e encontram-se distribuídas em vários ambientes, desde água doce até águas salinas e possuem várias características favoráveis para acumulação de metais, tais como:

- São organismos predominantes na produção de biomassa em ecossistemas litorâneos altamente produtivos, tais como regiões alagadas e bancos marinhos (*Brix and Schierup, 1989*);
- As folhas e epiderme possuem grande área superficial que funciona como armadilha para material particulado, como sítios para sorção de íons metálicos e acumulação de poluentes (*Bishop and DeWaters, 1988*);
- Algumas espécies podem absorver metais pelas raízes e rizomas, assim como pelas folhas (*Welsh and Denny, 1980; Heisey and Damman, 1982*);
- Muitas macrófitas aquáticas são fixas e, portanto, são úteis como indicadores para vários contaminantes (*Say et al., 1981*).

#### 4.4 - Remoção de íons através das plantas - Fitoremediação

Desde a década de 30 é reconhecida a capacidade das plantas em retirar e concentrar elementos tóxicos da água e do solo.

A partir de então, algumas plantas aquáticas têm sido utilizadas no tratamento secundário de lodo (*Scarsbrook and Davis, 1971; Ornes and Sutton, 1975*); para remover excesso de nutrientes de águas eutróficas (*Dunigan et al., 1975*), entre elas encontra-se jacinto d'água (*E. crassipes*), que também atua na remoção e retenção de metais pesados de sistemas aquáticos (*Cooley and Martin, 1977*). Em 1975, a NASA, em suas pesquisas, emitiu um memorando técnico (X-72723) contendo informações referentes à utilização de *E. crassipes* na remoção de Pb e Hg de águas poluídas. Esse documento relatava a capacidade dessa planta em remover 0,176 mg de Pb e 0,150 mg de Hg por grama de planta seca por dia, concluindo que um acre da *E. crassipes* era potencialmente capaz de remover 105,6 gramas de Pb e 90 gramas de Hg por dia.

A capacidade de remoção de micronutrientes pela *E. crassipes* em rios e córregos foi estudada por *Cooley et al., 1979*. Estes autores observaram que seu

crescimento é estimulado pela presença de Fe e Mn e com isso avaliaram a taxa de assimilação desses dois elementos presentes como sais de EDTA, comparados ao fósforo (sob a forma de fosfato). Os resultados indicaram que, embora todos os micronutrientes tivessem sido absorvidos ativamente pelas raízes, as velocidades de absorção e translocação são diferentes, com o íon Mn surgindo nas folhas a uma velocidade dez vezes maior que o íon Fe (III).

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 das plantas e o processo de translocação para as partes aéreas é normalmente lento (*Low and Lee, 1990*).

Cinco macrófitas, entre elas *P. stratiotes*, foram utilizadas para estudo da remoção de nitrato em águas. Os autores (*Lin et al., 2002*) observaram taxas de remoção de 0,63 a 1,26 g NO<sub>3</sub>-N/ m<sup>2</sup>/dia indicando que de 4 a 11% de nitrogênio removido foi devido a denitrificação pela vegetação.

O biomonitoramento da qualidade da água usando as macrófitas aquáticas, *E. crassipes* e *P. stratiotes*, como plantas acumuladoras e indicadoras, também foi recomendado por *Klumpp et al., 2002*. Nesse estudo os autores analisaram amostras em sete pontos ao longo do curso do Rio Cachoeira, na parte sul da Bahia. Nessa região utilizam-se fungicidas, contendo cobre, em plantações de cacau. Nas amostras foram determinados concentrações de cobre, alumínio, cromo, nitrogênio e fósforo. O teor de metais aumentou ao longo do rio, concentrando-se principalmente na raiz do jacinto d'água. Houve um grande aumento de nitrogênio e fósforo na água e no tecido da planta. A elevada quantidade de metais e a eutrofização foram atribuídos à agricultura, indústrias e a efluentes de origem urbana da região.

Uma extensa revisão relacionada à assimilação de íons pelas plantas foi feita por *Farago (1981)* a qual descreve os diferentes tipos de mecanismos de tolerância desenvolvidos pelas plantas, em especial para os elementos Al, Mn, Fe, Pb, Ni, Cr, Cu, Zn e Cd. Nesse trabalho a autora concluiu que há necessidade de um grande investimento em pesquisa nessa área, devido à importância para a agricultura e de forma mais geral, para o entendimento de nosso ambiente natural.

Os mesmos autores (*Farago and Parsons, 1983*) realizaram outro estudo com o objetivo de determinar o efeito biológico que o grupo da platina exerce nas plantas

e observaram a seguinte ordem decrescente de remoção:  $Pt^{2+} > Pd^{2+} > Os^{4+} > Ru^{3+} > Ir^{3+} > Rh^{3+}$  similar à ordem de toxidez desses elementos.

*Gardner and Al-Hamdani*, 1997, relataram que presença de Al e substâncias húmicas resulta na redução do crescimento da *Salvinia minima*, pois níveis elevados desse elemento inibem a remoção de nutrientes como Ca, Mg, Fe, Mn e Zn através da competição pelos sítios de ligação. Este efeito é observado em pH menores do que 5, devido a disponibilidade do alumínio aumentar em meio ácido.

*Schneider et al.*, 1995, propuseram a utilização das partes secas de *E. crassipes* como sorventes 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.

A raiz da *E. crassipes* foi estudada, em laboratório, para investigação do potencial da biomassa seca na remoção de dois corantes básicos: azul de metileno e azul Vitória, de soluções aquosas. Foram otimizados os seguintes parâmetros: pH, massa de sorvente, tempo de contato e concentração inicial. Para valores de pH entre 2 e 10, massa do sorvente variando entre 0,10 e 1,00 g, tempo de contato de 2 horas e concentração inicial de 10 mg/L até 500 mg/L, foi observada que a capacidade máxima de sorção pela raiz da planta para o azul de metileno e azul Vitória foi de 128,9 e 145,4 mg/g, respectivamente (*Low et al.*, 1995).

A acumulação de prata pelo jacinto d'água (*E. crassipes*) e posterior reaproveitamento foi estudada por *Pinto et al.*, 1987. Após o cultivo da planta por 24 horas numa solução de prata a 40 mg/L, a planta foi recolhida, lavada e seca por 48 horas a 110<sup>o</sup> 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% .

A influência da salinidade e pH no crescimento e capacidade da *E. crassipes* em purificar efluentes da indústria petroquímica foi objeto de um estudo realizado na Refinaria de Provence (França). Os autores *Casabianca et al.*, 1995 relatam que a produção de biomassa nesse efluente foi reduzida em até 10 vezes quando comparada a outros tipos de efluentes industriais. Concluíram que o crescimento

dessa planta é afetado pela salinidade e pH e, sua aplicação é eficiente na bioremediação de efluentes de refinarias, quando uma elevada quantidade de biomassa é utilizada.

A bioremediação também foi verificada para solo contaminado com óleo diesel (Cohen *et al.*, 2002). Nesse experimento utilizou-se *Pistia stratiotes*, *Salvinia molesta* e *Azolla pinnata* devido a sua distribuição no meio. Em contato com esse tipo de contaminante essas plantas morrem e, ao seu redor, formam-se bactérias que promovem a biodegradação do óleo diesel.

Condições diferentes de intensidade de luz e pH foram utilizadas por Olguín *et al.*, 2002, para verificar a capacidade que a *Salvinia minima* possui na acumulação e remoção de Cd (II), Pb (II) e Cr (VI) em soluções aquosas. Como resultado desse estudo observou-se que essa planta pode ser considerada como bioconcentradora de Cd (FBC de 2718) em pH 7; como bioconcentradora de Pb (FBC de 3304) em pH 4, e como bioconcentradora de Cr (VI) com FBC 784 em pH 3.

A capacidade de bioacumulação de Zn, Co, Fe e Cr, na parte aérea e na raiz da planta *E. crassipes* foi estudada por Zaranyika *et al.*, 1994. Nesse estudo os autores obtiveram resultados significativamente mais altos nas raízes para todos os metais, com exceção do Ni, cujos níveis tenderam a ser semelhantes nas duas partes. Os fatores de bioacumulação para Zn, Co, Fe e Cr atingiram valores de 170, 33, 8000 e 700, respectivamente, na planta como um todo, e 270, 170, 15000 e 2000, respectivamente, na raiz. Fatores de bioacumulação foram mais altos na raiz do que no topo, para todos os elementos e, tiveram um aumento na seguinte ordem:  $Co < Zn < Cr < Fe$  em ambas as partes da planta.

Outros metais como, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb também foram estudados (Schorin *et al.*, 1989) em *E. crassipes*, do Rio Morichal Largo, Venezuela e, através dos resultados, foi observado que uma elevação na concentração inicial da água induz a um aumento da concentração de todos os seis elementos, na raiz da planta, na seguinte seqüência:  $Cu > Ni \sim Pb > Cr \sim Cd > Zn$ . Fornecendo assim, uma boa correlação linear entre a concentração inicial do Cd na água e do Cd removido pela raiz da planta. Para os outros metais a inter-relação linear foi pouco pronunciada, ou seja, a concentração do metal na raiz da planta não aumentou com a elevação da concentração na água.

Grupos de plantas aquáticas foram examinadas por *Samecka-Cymermam e Kempers*, 1996, a fim de verificar a correlação entre os elementos presentes nas plantas e as características químicas da água. De acordo com os autores, correlações altamente positivas (sinergismo) foram encontradas entre Cu na água e Zn e Cd nas plantas; entre Cu e Cd nas plantas; entre Co e Ni nas plantas; entre Ni na água e Cu nas plantas; entre Zn na água e Cu nas plantas e entre Cd e Ni nas plantas. Correlações negativas (antagonismo) foram encontradas entre Cd na água e Zn na planta; entre Co na água e Cd nas plantas e entre Zn na água e Co nas plantas.

Segundo, *Pfeiffer et al.*, 1986, no Brasil, oito metais (Pb, Cr, Cu, Zn, Cd, Ni, Mn e Fe) estão em maior concentração no Rio Paraíba do Sul, sendo esta análise verificada através de um intenso programa de medidas de concentração de metais na água, sedimento e sólidos em suspensão e apenas quatro metais (Pb, Cu, Cr e Zn) foram analisados por serem considerados críticos à saúde humana. As macrófitas *E. azurea* e *E. crassipes* foram analisadas pelo fato de serem boas indicadoras biológicas e, a concentração de metal nessas plantas apresentam associação com a distribuição do metal no meio, sendo encontrado os seguintes resultados: a *E. azurea* e *E. crassipes* acumularam, em ambas as partes da planta, a seguinte ordem crescente dos metais:  $Cr < Pb < Zn < Cu$  e  $Cr < Pb < Cu < Zn$ , respectivamente.

Os metais pesados Cu, Zn, Pb, Cd, Fe foram investigados na água e na raiz da *E. azurea*, coletadas no córrego João Dias (Minas do Camaquã), Sul do Brasil, em amostras de três estações. Os resultados indicaram coeficientes de absorção de 52 a 14116 vezes, com as maiores taxas correspondendo à absorção de Fe e Cu e a menor de Cd. As altas concentrações de Fe e Cu, associadas às maiores taxas de absorção mostraram que a *E. azurea* apresenta excelente capacidade de absorção desses metais, podendo ser utilizada na identificação de contaminações por Cu e Fe na área em estudo (*Laybauer and Schild*, 1999).

Concentrações de Cu, Zn, Cd e Pb em plantas, sedimentos e água do Rio Nilo, foram estudadas (*Fayed e Abd-El-Shafy*, 1984) em vários pontos do rio, antes e depois de descargas de efluentes industriais, e os resultados demonstraram que o fator de concentração para os metais foi, na maior parte dos casos, muito maior em amostras de sedimento do que em amostras de planta, num mesmo ponto. Esse

valor pode ser atribuído à grande área superficial das partículas do sedimento e ao longo tempo de contato com a água corrente. Os resultados obtidos no ponto 1 (*background*) mostraram uma relação linear entre as concentrações do metal, no fluxo da água teste, e na *E. crassipes*. No ponto 2 (onde se situam indústrias de ferro e aço), após a descarga de efluentes, o teor na água foi de 1,0; 4,8; 7,7 e 1,7 µg/L para Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente; enquanto que o FBC foi de 300, 18687, 1324 e 20117, respectivamente. No ponto 3 (onde se situam indústrias de pesticidas, fertilizantes, sabão e soda), após a descarga de efluentes, o teor na água foi de 1,1; 5,1; 9,0 e 6,6 µg/L para Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente; enquanto que o FBC foi de 545, 4412, 1466 e 10364, respectivamente.

Sedimento e macrófitas aquáticas submersas foram usados por *Sawidis et al.*, 1995, como indicadores para descrever o tipo de contaminação do ambiente aquático. Os autores observaram nesse estudo que Pb, Cu e Ni apresentaram níveis de concentração maiores em amostras de sedimento, enquanto que os teores de Mn, Cd e Zn foram maiores nas plantas. Em ordem decrescente, a concentração média de metais pesados no sedimento e nas plantas aquáticas foi: Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd. Assim sendo, os autores concluíram 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 as espécies de planta para as mesmas condições do meio. Em geral, a raiz revelou maior concentração que as folhas, enquanto que o caule e flores tiveram baixas concentrações. A diferença na distribuição do metal pode ser atribuída ao metabolismo de acumulação do metal nas várias partes da planta.

A absorção de metais pesados através da utilização de plantas aquáticas submersas (*Typha latifolia*, *Scirpus sylvaticus* e *Equisetum fluvialite*), no sistema - sedimento-água-planta aquática - foi estudado por *Hozhina et al.*, 1999. Foram analisados Cu, Pb, Cd, Zn, As e Sb e os resultados demonstraram alta concentração de metal pesado no sedimento, água e planta, especialmente nas raízes. A concentração dos metais nas plantas excedeu em 10000 vezes seus teores na água, o que caracteriza as plantas estudadas como hiperacumuladoras.

A acumulação de Cd, Cu, Pb e Zn em macrófitas aquáticas (*Typha* e *Persicaria*) foi estudada por *Cardwell et al.*, 2002 que encontraram na raiz da planta uma concentração maior que no sedimento, com exceção do Zn que acumulou

igualmente na planta e no sedimento. A concentração desses metais na planta atingiu cerca de 100.000 vezes ao valor obtido na água. Dos metais estudados Cu e Zn mostraram-se essenciais para a planta durante sua sobrevivência, enquanto que Cd e Pb foram considerados metais tóxicos para a mesma. A translocação desses metais, da raiz para o caule e folhas se dá através do tecido de condução interno da planta.

A planta aquática *Lemna minor* foi estudada por *Axtell et al.*, 2003, sendo avaliada, sob várias condições, a capacidade de remoção de Pb e Ni assim como o potencial de competição entre esses metais na absorção. A concentração inicial de Pb foi 0,0; 5,0 e 10,0 mg/L e a concentração de Ni foi 0,0; 2,5 e 5,0 mg/L no experimento, sendo que o resultado demonstrou remoção de 76% para Pb e 82% para Ni. A remoção ocorreu muito rapidamente, nas primeiras 24h. A concentração usada nesse estudo não interfere na absorção de outros metais nessa planta. Segundo os autores, essa tecnologia (fitoremediação) é mais eficiente no tratamento de baixo volume de água poluída com baixa concentração de metais.

*Salvinia minima* é uma espécie de planta encontrada em regiões temperadas e tropicais e possui a capacidade de dobrar seu tamanho (*Gudet*, 1973) em aproximadamente 3,5 dias. Assim como apresenta a habilidade de assimilar altas concentrações de Al (*Gardner e Al-Hamdani*, 1997). Estudos mais recentes (*Nichols et al.*, 2000) indicam que a acumulação de Cr(VI) pela planta se dá na primeira semana, elevando-se quando ocorre aumento da concentração de cromo.

A capacidade de remoção de Cd, por um grupo de macrófitas flutuantes, também foi estudada (*Maine et al.*, 2000). Apesar da alta eficiência apresentada por todas as espécies os melhores resultados foram obtidos com a *P. stratiotes*, que apresentou remoção de até 74% nas primeiras 24 horas, sendo observado que o aumento da concentração de Cd no tecido da planta ocorreu especialmente pela raiz e foi relatada linearidade em função da quantidade de Cd adicionado. Além disso, os autores observaram que o Cd é translocado para a parte aérea da planta principalmente nas primeiras 24 horas.

Estudos feitos em laboratório demonstraram que a raiz de algumas plantas aquáticas, entre elas, *E. azurea*, *E. crassipes* e *Salvinia sp.*, apresentaram sítios eficientes de metilação de Hg, com 33% de formação de metilmercúrio em amostras de raízes de *E. crassipes* de Lagoinha, RJ (*Guimarães et al.*, 2000).

Outro estudo com mercúrio foi realizado por *Mhatre e Chaphekar*, 1985 com três espécies de plantas aquáticas, entre elas a *Pistia stratiotes* e *Salvinia molesta*, para se verificar o efeito desse contaminante, em várias condições de concentração (1 a 1000 µg/L) e tempo de exposição (1, 3 e 5h). Observou-se nesse estudo uma variação na coloração da raiz e das folhas quando em contato com esse metal tóxico. Os sintomas se intensificaram com o aumento da concentração e tempo de exposição. Uma estimativa rápida e razoavelmente precisa pôde ser dada, baseando-se no dano ocorrido na planta sendo um parâmetro seguro de biomonitoramento de ambientes aquáticos poluídos por mercúrio. Entretanto, o mecanismo que as plantas utilizam para a remoção desse metal ainda é um estudo não muito claro devido a sua complexidade.

A maioria dos estudos de acumulação de metais pesados ignora a influência que um metal pode exercer na acumulação e toxicidade de outros. Nesse contexto, *Dirilgen et al.*, 2001, desenvolveram um procedimento simples para a avaliação das interações tóxicas entre Cr, Cu e Zn na *Lemna minor*, utilizando a Análise de Componentes Principais e os resultados foram discutidos em duas seções principais: toxicidade e especiação do cromo. Essa subdivisão favoreceu a investigação do efeito da concentração inicial do cromo na acumulação deste metal em presença de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e possíveis interações entre eles. Somente as formas mais importantes do cromo, isto é,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram caracterizadas e correlacionadas. Os resultados obtidos demonstraram que houve sinergismo entre Cr, Cu e Zn.

O efeito antagônico que o Zn exerce sob a toxicidade do Cd foi investigado por *Aravind and Prasad*, 2003, na macrófita flutuante *Ceratophyllum demersum*, a fim de entender a interação entre esses metais, um micronutriente e um metal pesado. Os metais pesados, em pequenas concentrações, afetam os diferentes componentes celulares. A co-existência dos elementos essenciais e não-essenciais no ecossistema induz a interações que podem ser aditivas, antagônicas ou sinérgicas. Sabe-se que o Zn é um importante componente de muitas enzimas vitais, pois estabiliza e protege os efeitos nas biomembranas. O presente estudo mostrou que a remoção de Cd é reduzida com o aumento da concentração de Zn e, simultaneamente, aumenta a acumulação de Zn no tecido da planta. Essa supressão na remoção de Cd e aumento na acumulação de Zn indica uma forte competição entre Zn e Cd no sistema da planta.

Outro estudo com Cd foi realizado por *Oliveira et al.*, 2001, quanto à absorção, acúmulo e crescimento da *E. crassipes* e *S. auriculata*. A quantidade de Cd foi maior na *E. crassipes* do que na *S. auriculata*, e ampliou-se com o tempo de exposição a este elemento. Quanto maior o tempo de exposição das plantas em níveis tóxicos de Cd, maiores serão os danos sobre seus sistemas metabólicos, resultando assim em um rápido declínio na capacidade de absorção e acumulação desse elemento, e quase sempre resulta em forte interferência sobre o crescimento das plantas. A maior parte do Cd ao se ligar às cargas negativas das paredes celulares do sistema radicular é complexado com fitoquelatinas (pequenos peptídeos ricos em cisteína) e armazenado nos vacúolos das células das raízes.

No trabalho de *Soltan et al.*, 2003, foi estudado um grupo de plantas, entre as quais *E. crassipes*, observando-se a sua sobrevivência e comportamento em diversas concentrações de metais pesados, tais como: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Foram analisados também pH e condutividade antes, durante e ao término do experimento. Os resultados obtidos demonstraram que esta planta pode sobreviver em uma mistura de metais pesados em concentrações de até 3 mg/L, e em 100 mg/L de Pb e 100 mg/L de Cd. As plantas também exibiram uma reação de desprotonação durante a remoção do íon metálico, o que foi detectado como resultado da diminuição do pH no meio, sendo explicada através da complexação com aminoácidos, grupos carboxílicos e hidroxílicos de moléculas presentes na mitocôndria da *E. crassipes*. Esse processo de remoção das espécies químicas por esta planta é feito através das células da membrana via difusão ou osmose (*Haider et al.*, 1983) e reflete a indução da síntese de compostos como metalotioninas ou fitoquelatinas que possuem afinidade específica de ligação com metais pesados.

Os elementos analisados em oito espécies de macrófitas submersas estudados por *Ravera et al.*, 2003, foram: Mn, Zn, Cr, Cu, Mo, V, Co, Cd, Pb, As, Ni, Sc, Sb, Tl e Bi. Os sete primeiros elementos têm importância no papel fisiológico a baixa concentração, enquanto que em alta concentração pode produzir efeitos danosos. Já Cd, Pb, As, e Ni são poluentes perigosos e as informações disponíveis do papel biológico do Sc, Sb e Bi são escassas. Nesse estudo, o elemento encontrado em maior teor na água foi o Ca e o em menor foi o Mn, sendo que, este último, apresentou elevado teor no sedimento devido ao alto teor de oxigênio dissolvido, ocasionando assim sua precipitação. Os teores médios dos elementos

nas plantas apresentaram a seguinte ordem decrescente: Ca > Mn > Zn > Ni > Cu > V > Pb > Cr > Sc > As > Co > Mo > Cd > Tl > Bi > Sb e os valores de FBC, também em ordem decrescente, foram: Mn > Pb > Co > Cd > Sc > V > Cu > Bi > Cr > As > Ca > Zn > Ni > Mo > Sb. Esta seqüência, a qual reflete a capacidade da macrófita em acumular elementos, foi diferente da apresentada pelos elementos na água, indicando não haver correlação direta entre o teor dos elementos estudados nas plantas com os níveis de contaminantes na água (*Ravera et al.*, 2003).

O biomonitoramento de poluentes utilizando espécies acumuladoras é baseado na capacidade que muitas plantas possuem em acumular alta quantidade de certos poluentes (*Ravera et al.*, 2003) e sua prática 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.

Alguns elementos tóxicos podem ser acumulados na forma não-danosa nos organismos providos de mecanismos de detoxificação. A maioria das plantas é sensível aos metais pesados quando estes ultrapassam concentrações mínimas. Entretanto, certas espécies são capazes de proliferar em ambientes contaminados, desenvolvendo vários mecanismos de detoxificação por meio dos quais, os efeitos do excesso de metais pesados podem ser evitados. Os mecanismos são: redução da absorção; imobilização dos íons tóxicos nas paredes celulares; quelação no citoplasma com cadeias polipeptídicas; compartimentalização e retranslocação (*Larcher*, 2000).

## **5 - PARTE EXPERIMENTAL**

### **5.1 - Descrição do local de amostragem**

As amostras foram coletadas nos reservatórios de Santana e Vigário do Sistema Light, situados em Barra do Piraí, RJ, na Região do Médio Vale do Rio Paraíba entre as coordenadas geográficas 22<sup>o</sup> 28' 53,15" de latitude Sul e 43<sup>o</sup> 50' 17,65" de longitude Oeste. Esses reservatórios são abastecidos pela transposição

de águas do Rio Paraíba do Sul para o Rio Pirai através da Usina Elevatória de Santa Cecília (Figura 02). A barragem do Rio Pirai retém as águas e inunda a área do reservatório de Santana, o qual possui uma bacia de drenagem de 433 Km<sup>2</sup> e uma área de inundação de 5,95 Km<sup>2</sup>, com uma profundidade média de 3,3 m. A descarga do reservatório de Santana e a contribuição da porção média do rio Pirai são captadas por uma usina elevatória e bombeadas através de uma elevação de 35 m para inundar o reservatório de Vigário, sendo esta operação caracterizada como uma transposição de bacias. O reservatório de Vigário tem uma bacia de drenagem de 30 Km<sup>2</sup> e uma área inundável de 3,8 Km<sup>2</sup>, com uma profundidade média de 13,5 m (*Molisani, 2004*).

## 5.2 - Amostragem

As amostras de água foram coletadas no dia 28/03/2003, em três pontos: Ponto 1: entrada do Rio Paraíba do Sul no reservatório de Santana; Ponto 2: após o primeiro banco de plantas e Ponto 3: no reservatório de Vigário. Foram filtradas em filtro millipore (0,45 µm), acidificadas e mantidas em refrigerador até análise. Esta fração corresponde à chamada fração dissolvida (FD).

O material contido nos filtros correspondente a fração particulada, foi acondicionado em placas de petri e transportados até o laboratório. Os filtros foram então secos a 60<sup>0</sup>C, em estufa, até peso constante e mantidos em dessecador até análise.

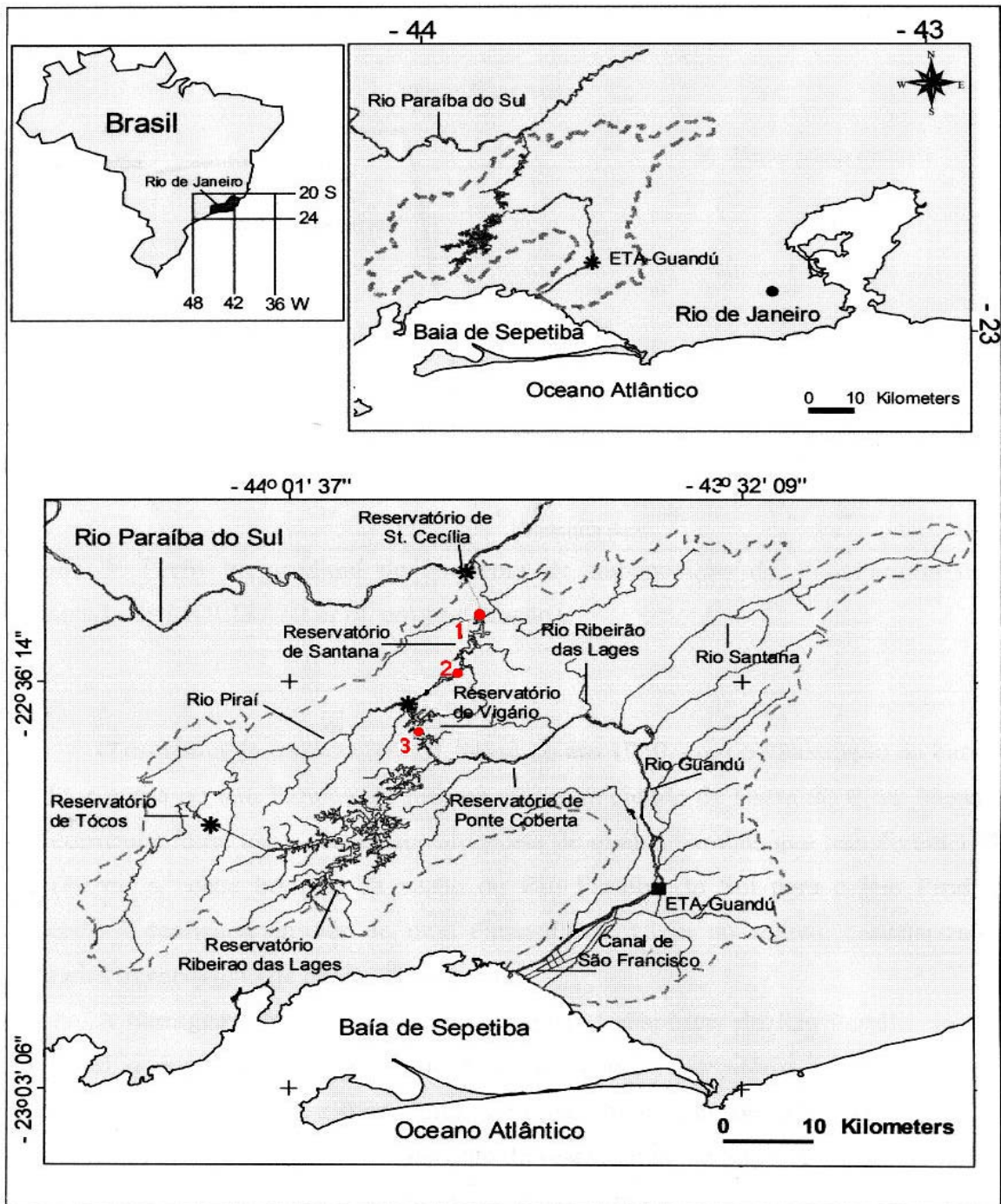


Figura 02: Localização do esquema de transposição do Rio Paraíba do Sul. Os símbolos (\*) representam transposições de bacia. Os pontos 1 a 3 indicam os pontos de coleta.

Fonte: Molisani, 2004.

As quatro macrófitas aquáticas flutuantes, *E. crassipes*, *E. azurea*, *P. stratiotes* e *S. auriculata*, ilustradas na Figura 03, e mais abundantes nesses reservatórios, foram coletadas nos pontos 2 e 3.



*Eichhornia azurea*



*Eichhornia crassipes*



*Salvinia auriculata*



*Pistia stratiotes*

Figura 03: Macrófitas aquáticas flutuantes mais abundantes nos reservatórios.

Fonte: [http:// images.google.com.br](http://images.google.com.br)

Essas plantas foram coletadas manualmente, lavadas abundantemente com água corrente no local e secas ao sol. Após secagem primária, estas plantas foram acondicionadas em sacolas de papel e transportadas. No laboratório, as amostras foram lavadas inúmeras vezes com água destilada, e secas em estufa a 60<sup>o</sup>C até peso constante. Depois foram moídas, sem separação das partes, e mantidas em dessecador até análise.

A alta proliferação das plantas, que cobrem grande parte da superfície da água dos reservatórios, é mostrada num dos pontos de coleta na Figura 04.



Figura 04: Macrófitas aquáticas flutuantes no reservatório de Vigário (ponto 3).

No local da coleta foram ainda determinados alguns parâmetros físico químicos da água, tais como: pH (Schott-Gerate), condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Handylab LF1 Schott-Gerate), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), oxigênio dissolvido ( $\text{mg}/\text{L}$ , Handylab-OX1-7 SET Scott Gerate) e sólidos totais dissolvidos ( $\text{mg}/\text{L}$ , Handylab LF1 Schott-Gerate).

### 5.3 - Digestão das amostras

As amostras de plantas foram digeridas da seguinte maneira: 500 mg da amostra foram misturadas com 6 mL de  $\text{HNO}_3$  + 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ambos suprapuro, em tubos de polipropileno fechado e aquecidas a  $90^\circ\text{C}$  por 12 horas. Os extratos foram utilizados para análise do teor dos elementos.

A abertura das amostras de material particulado em suspensão foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento das plantas.

### 5.4 - Análises

A determinação dos componentes das amostras de fração dissolvida, plantas e fração particulada foram realizadas por espectrometria de emissão atômica utilizando um espectrômetro ICP-MS, modelo Élan 6000-Perkin-Elmer/Sciex, utilizando-se Rh como padrão interno. Sendo que, esta técnica de análise foi adotada, dentre várias outras, devido a sua capacidade de análise multielementar, visto a necessidade que este estudo exigia.

## 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 - Caracterização dos parâmetros físico-químicos da água.

A média (n=3) e o desvio padrão correspondentes aos parâmetros físico-químicos da água (pH, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos), nos três pontos de amostragem, são mostrados na Tabela 02.

Os resultados obtidos demonstram que o nível de oxigenação da água dos reservatórios é considerado normal, visto que, segundo a resolução do CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986, para água de classe II, a concentração de oxigênio dissolvido encontra-se dentro da faixa de normalidade, pois não deve ser inferior a 5,0 mg/L, caso contrário prejudicaria a capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática. A temperatura está dentro dos parâmetros normais de temperatura ambiente. Os valores de condutividade, que sugerem uma considerável concentração de íons dissolvidos no meio, e pH que foi considerado, pois os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em consequência, alterações bruscas do pH de uma água pode acarretar no desaparecimento dos seres presentes na mesma, mas esses dois parâmetros para esse estudo são considerados normais comparados a outros rios brasileiros como mostra a Tabela 03.

Tabela 02: Média (n=3) e desvio padrão dos valores de pH, condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ ), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), oxigênio dissolvido (OD, mg/L) e sólidos totais dissolvidos (STD, mg/L).

pH	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	OD (mg/L)	STD (mg/L)
6.8 $\pm$ 0,11	93 $\pm$ 0,06	25.1 $\pm$ 0,35	6.8 $\pm$ 0,32	9.0 $\pm$ 0,14

Tabela 03: Dados de pH e condutividade ( $\mu\text{S. cm}^{-1}$ ) de alguns rios brasileiros

Rios	pH	Condutividade ( $\mu\text{S. cm}^{-1}$ )
Paranapanema* (n = 18)	5,4 – 6,8	29 $\pm$ 4 (24 – 33)
Itapetininga* (n = 18)	5,5 – 7,0	34 – 57
Apiaí-Guaçu* (n = 18)	5,8 – 7,4	59 – 95
Taquari* (n = 18)	6,4 – 7,6	78 – 139
Peixe* (n = 18)	6,4 – 7,9	125 – 191
Aguapeí* (n = 18)	6,3 – 7,5	82 – 146
São José dos Dourados* (n = 18)	6,2 – 7,5	76 – 156
Turvo* (n = 18)	6,2 – 7,3	84 – 142
Mogi-Guaçu* (n = 18)	5,9 – 7,1	49 – 97
Piracicaba* (n = 18)	5,9 – 7,3	139 – 483
RPS (Campos)** (n=34)	7,5 $\pm$ 0,69	71 $\pm$ 23
Soberbo (Teresópolis)***	6,7 – 7,1	13 – 32
São Francisco (Propriá)**** (n = 87)	6,4 – 8,5	64,1 – 108

\*Salomão, 2004; \*\* Silva, 2000; \*\*\* Panagoulas, 2000; \*\*\*\* Medeiros, 2003.

## 6.2 - Teores dos elementos na fração dissolvida e na fração particulada

As Tabelas 04 e 05 apresentam os teores dos elementos analisados na fração particulada e na fração dissolvida, nos três pontos de coleta: na entrada do Rio Paraíba do Sul no reservatório de Santana (ponto 1), após o primeiro banco de plantas no reservatório de Santana (Ponto 2) e no reservatório de Vigário (Ponto 3).

A fração particulada foi considerada por ser o principal meio de transporte de metais em rios (*Pfeiffer et al.*, 1986). Este material é composto de matéria orgânica, areia e argila, sendo que os principais componentes da matéria orgânica encontrada na água são: proteínas, aminoácidos, carboidratos, gorduras; além de uréia, surfactantes e fenóis. Essas partículas possuem cargas negativas na sua superfície onde ocorre a ligação com os metais (*Taiz*, 1998).

Tabela 04: Teores dos elementos na fração particulada, nos três pontos de coleta.

Elemento	Fração particulada		
	Ponto 1 (mg/g)	Ponto 2 (mg/g)	Ponto 3 (mg/g)
Fe	354	377	410
Al	75,7	80,9	84,1
Ca	19,7	20,3	22,1
Mn	14,0	20,6	17,1
Mg	15,7	15,3	17,6
Ti	3,11	3,10	3,53
Zn	2,11	2,19	1,84
Ba	1,91	2,04	2,07
Cr	1,77	1,84	2,41
Cu	0,516	1,62	0,343
Ce	0,973	0,513	0,991
V	0,481	0,493	0,560
Pb	0,594	0,430	0,439
La	0,448	0,440	0,456
Sn	0,345	0,354	0,444
Sr	0,320	0,314	0,314
Rb	0,179	0,170	0,175
Pr	0,113	0,113	0,120
Co	0,118	0,109	0,0939
Ni	0,0969	0,106	0,0907
	Ponto 1 (µg/g)	Ponto 2 (µg/g)	Ponto 3 (µg/g)
Sc	60,3	63,7	62,8
Ga	41,6	41,6	46,0
Li	40,1	42,0	39,0
As	23,6	26,2	28,2
Cs	21,0	20,3	21,9
Se	12,0	15,5	22,8
Pd	15,0	14,7	15,5
Ag	12,3	17,3	6,92
Au	8,12	28,0	7,05
Mo	8,00	7,67	7,52
Ta	3,06	2,40	2,97
Tl	2,82	2,60	2,18
Sb	2,28	2,00	1,57
Cd	2,28	1,36	2,60
Hg	2,22	3,44	ND

ND – Não detectado

Os resultados obtidos demonstram que os elementos analisados estão principalmente associados a fração particulada. A associação destes elementos com esta fração ocorre devido à sua afinidade, por substâncias orgânicas e seus produtos de decomposição, sob condições físico-químicas normais. Essas substâncias orgânicas dissolvidas são capazes de complexar os metais aumentando

Tabela 05: Teores dos elementos na fração dissolvida, nos três pontos de coleta.

Elemento	Fração Dissolvida		
	Ponto 1 (mg/L)	Ponto 2 (mg/L)	Ponto 3 (mg/L)
Ca	4,4	4,2	4,3
Mg	1,2	1,2	1,3
Fe	0,24	0,25	0,24
Al	0,060	0,12	0,11
	Ponto 1 (µg/L)	Ponto 2 (µg/L)	Ponto 3 (µg/L)
Sr	39	38	36
Ba	22	22	23
Mn	4,8	15	23
Rb	9,8	9,4	9,8
Ti	2,8	5,2	4,6
Cu	1,9	2,5	3,0
Zn	3,4	1,8	2,5
Sc	1,6	1,6	1,6
V	0,79	0,82	1,3
Cr	0,70	0,72	2,8
Ce	0,61	0,61	0,65
Pb	0,62	0,47	0,80
Li	0,53	0,55	0,57
Ni	0,45	0,52	0,57
Se	0,52	0,27	0,42
La	0,28	0,31	0,33
As	0,28	0,29	0,44
Mo	0,29	0,29	0,33
Sn	0,093	0,12	0,16
Cs	0,10	0,11	0,11
Pr	0,074	0,075	0,083
Co	0,067	0,086	0,077
Sb	0,044	0,060	0,055
Tl	0,040	0,039	0,039
Ga	0,035	0,048	0,044
Pd	0,027	0,026	0,025
Hg	ND	ND	1,4
Cd	ND	ND	ND
Ta	ND	ND	ND
Au	ND	ND	ND
Ag	ND	ND	ND

a sua solubilidade, alterar a distribuição entre as formas oxidada e reduzida, diminuir a toxicidade do metal e alterar sua disponibilidade no meio aquático (*Forstner and Wittmann, 1981*).

Os altos teores de Fe, Mn e Al na fração particulada são devidos, também, aos óxidos/hidróxidos que são formados nesse meio pelo teor de oxigênio dissolvido

acarretando a formação de colóides com matéria orgânica. Os demais elementos são, possivelmente, adsorvidos na superfície destes colóides.

Dentre os elementos analisados Mg, Ca e Fe foram os que apresentaram os maiores teores na fração dissolvida (FD). Ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, enquanto Ca e Mg apresentam alta solubilidade em meio aquoso. No entanto, a proporção Ca:Mg apresenta níveis naturais na água, normalmente 2:4 (Dojlido, 1987).

Os teores de Al (0,060 – 0,12 mg/L) e Cu (1,9 – 3,0 µg/L), nessa fração, foram menores comparados aos obtidos por Klumpp *et al.*, 2002, em estudo realizado no Rio Cachoeira, na Bahia. Os autores, em estudos realizados em sete pontos ao longo do rio, observaram teores de Al que variaram de ND a 270 µg/L e de Cu entre ND e 6,2 µg/L. Elementos como Fe, Mn, Ni, Cu e Cr apresentaram teores semelhantes aos obtidos por Pfeiffer *et al.*, 1986, no reservatório de Santana, em estudo relativo à poluição de metais pesados no rio Paraíba do Sul. Esse mesmo autor sugere que esses metais são oriundos do parque industrial da região. Ravera *et al.*, 2003, obtiveram teores similares aos desse estudo para Cu, Pb, Cr e Co no Lago Maggiore, Itália; enquanto Fayed and Abd-El-Shafy, 1984, em estudos realizados no Rio Nilo, observaram teores semelhantes de Cu e Zn.

Os elementos que apresentaram os menores teores na FD foram Pr, Co, Sb, Tl, Ga e Pd; enquanto Hg, Cd, Ta, Au e Ag não foram detectados nesta fração, no entanto apresentaram teores significativos na fração particulada.

Os resultados obtidos indicam que os teores de todos os elementos na fração dissolvida encontraram-se dentro dos padrões recomendados pelo CONAMA (resolução nº 20, 1986) para água de classe II.

### 6.3 - Teores dos elementos nas plantas

Nas tabelas 06 a 08 são apresentados os teores dos elementos nas plantas analisadas nos dois reservatórios. Pode-se observar que poucos elementos apresentaram variação em seus teores em função dos reservatórios. Dentre estes elementos destacam-se os maiores teores de Al, Mn, Fe, V e Ga no reservatório de

Vigário em apenas uma das plantas (*S. auriculata*). Para Zn os maiores teores foram encontrados no reservatório de Santana, apenas na *E. crassipes*.

Esses resultados sugerem que as variações ocorrem, possivelmente, devido ao diferente tempo de residência das plantas nos reservatórios. Embora a retirada da biomassa seja feita semanalmente, essa remoção é realizada apenas nas barreiras de contenção, acarretando diferenças no tempo de residência entre as plantas. Esta hipótese é corroborada quando se observa que não existe correlação direta entre os teores encontrados nas plantas e os teores obtidos na FD.

Os resultados são apresentados em função dos teores obtidos nas plantas, considerando: elementos mais abundantes (1,0 – 20 mg/g de massa seca); elementos intermediários (0,1 – 300 µg/g de massa seca) e elementos menos abundantes (0,01 – 2 µg/g de massa seca).

A Tabela 06 apresenta os teores dos cinco elementos (Fe, Mg, Al, Ca e Mn) mais abundantes encontrados nas plantas estudadas em função dos reservatórios, enquanto a Figura 05 mostra os teores médios (n=2) destes elementos. De acordo com os resultados observa-se que a *S. auriculata* e a *E. crassipes* assimilaram, preferencialmente, Fe e Al seguido de Ca, o qual foi assimilado na mesma ordem de grandeza pela *P. stratiotes* e *E. azurea*. O teor de Mg não apresentou diferenças em função da espécie, enquanto o teor de Mn foi menor na *E. azurea*, quando comparado às demais plantas em estudo.

Pode-se observar ainda que Fe e Al possuem comportamento antagônico ao Ca, apresentando maiores teores na *S. auriculata* e na *E. crassipes*.

Tabela 06: Teores dos elementos mais abundantes (1,0 – 20 mg/g de massa seca) nas plantas em função dos reservatórios.

Elemento	<i>S. auriculata</i> (mg/g)		<i>P. stratiotes</i> (mg/g)		<i>E. crassipes</i> (mg/g)		<i>E. azurea</i> (mg/g)	
	Santana	Vigário	Santana	Vigário	Santana	Vigário	Santana	Vigário
Mg	2,5	2,1	5,9	4,4	3,4	3,5	2,3	2,1
Al	4,7	23	7,6	5,1	12	26	1,4	2,2
Ca	7,7	7,4	23	21	10	7,5	12	11
Mn	1,8	17	3,8	8,2	1,9	3,1	0,54	0,74
Fe	7,1	32	7,8	4,1	11	19	1,4	1,8

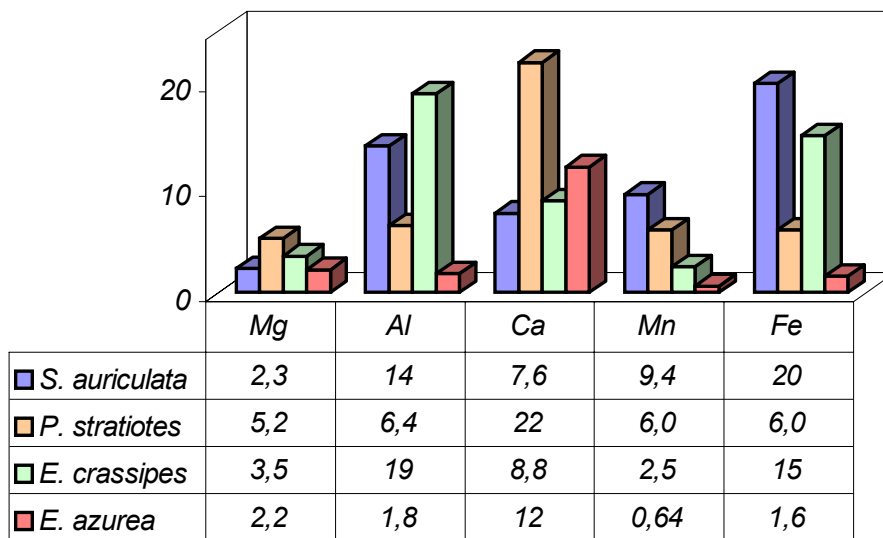


Figura 05: Teores médios (n=2) dos elementos mais abundantes nas quatro espécies analisadas.

Dos elementos apresentados nessa tabela, Ca e Mg são considerados macronutrientes para as plantas. Cálcio, entre outras funções, atua como regulador do metabolismo, enquanto o Mg é constituinte da clorofila. Ferro e Manganês são micronutrientes responsáveis pela respiração e liberação fotossintética de O<sub>2</sub>, respectivamente.

Os teores de Ca e Mg obtidos para as diferentes espécies são similares aos valores médios dos nutrientes minerais na matéria seca, suficientes para um adequado desenvolvimento das plantas. No entanto, Fe e Mn apresentam teores bem acima desses níveis médios (Taiz, 1998).

Os altos teores de Al, comparados aos dos outros elementos, representam uma exceção, pois este elemento não é considerado essencial para as plantas, embora estas contenham, normalmente, de 0,1 a 500 ppm. Segundo Marschner, 1995 a presença de baixos níveis de Al pode estimular o crescimento de algumas plantas.

De acordo com *Batty et al.*, 2002, diferentemente aos demais metais pesados, a presença de Al nas plantas não está associada com as placas de Fe e Mn, o que indica que este elemento não é adsorvido na superfície destas placas, mas forma um precipitado amorfo com o fósforo. A presença de placas de Fe e Mn, segundo o autor, parece não afetar a quantidade de Al nas raízes da *Phragmites australis*.

O maior teor de Al apresentado pela *E. crassipes* quando comparado à *P. stratiotes* também foi observado por *Klumpp et al.*, 2002. Os teores de Al obtidos na *P. stratiotes* foram similares aos observados por *Gardner et al.*, 1997.

A Tabela 07 apresenta os teores dos elementos intermediários (0,1 a 300  $\mu\text{g/g}$  de massa seca) em função dos reservatórios, enquanto a figura 06 (A e B) apresenta os teores médios dos elementos intermediários (0,1 a 300  $\mu\text{g/g}$  de massa seca) nas diferentes plantas estudadas. Dentre esses elementos Co, Ni, Cu, Zn e Mo são considerados micronutrientes para as plantas, enquanto os demais são considerados prejudiciais ao desenvolvimento e sobrevivência da planta, especialmente a altas concentrações.

Os resultados observados demonstram que Ba apresentou os maiores teores ( $10^2$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca) entre esses elementos estudados, independentemente da espécie. Teores da mesma ordem de grandeza foram obtidos para Ti na *S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes*, assim como para Sr e Zn na *P. stratiotes*.

Metais pesados como V, Cr e Cu, além do Ce, apresentaram teores similares ( $10^1$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca) na *S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes*. Nesta mesma ordem de grandeza *S. auriculata* e *E. crassipes* assimilaram Pb; assim como *E. crassipes* assimilou La e *E. azurea* o Ti. O Rb apresentou teores similares, independentemente da macrófita em estudo.

Dentre as quatro espécies, pode-se verificar que os teores de Ni e Se obtidos foram da mesma ordem de grandeza ( $10^0$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca), independentemente da planta. Teores similares ( $10^0$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca) foram verificados para Sn, Pr, Li, Sc, Ga e Mo na *S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes*; e para As na *S. auriculata* e *E. crassipes*.

Tabela 07: Teores médios (n=2) dos elementos intermediários (0,1 – 300 µg/g de massa seca) nas plantas em função dos reservatórios.

Elemento	<i>S. auriculata</i> (µg/g)		<i>P. stratiotes</i> (µg/g)		<i>E. crassipes</i> (µg/g)		<i>E. azurea</i> (µg/g)	
	Santana	Vigário	Santana	Vigário	Santana	Vigário	Santana	Vigário
Ti	101	280	177	117	289	470	60,9	50,0
V	9,31	50,6	13,8	9,38	23,1	41,9	2,58	3,54
Cr	10,3	29,5	23,3	12,3	33,7	57,9	5,64	5,29
Cu	8,66	11,3	12,8	9,36	15,4	18,7	10,7	9,08
Zn	46,3	97,9	127	117	112	16,2	113	71,4
Rb	21,3	21,5	45,9	80,5	57,9	90,1	63,9	49,0
Sr	68,4	45,3	210	206	84,8	63,5	98,2	81,0
Ba	117	194	276	194	164	157	112	94,4
Ce	9,40	25,6	18,7	8,55	27,9	43,6	3,72	4,42
Pb	7,43	28,6	6,18	4,20	9,58	16,9	1,48	1,74
Sn	2,83	0,572	7,07	2,61	6,42	7,72	ND	ND
La	4,28	4,82	8,04	3,41	13,7	16,1	1,96	1,80
Co	2,68	17,2	6,87	1,92	5,39	8,95	1,04	1,14
Ni	3,42	9,24	5,39	4,49	6,11	12,4	1,75	2,70
Pr	1,17	1,40	2,07	0,899	3,87	4,41	0,464	0,502
Li	1,42	4,39	2,67	1,61	4,53	7,77	0,686	0,640
Sc	1,18	5,59	1,74	1,08	2,85	5,01	0,428	0,445
Ga	1,81	11,1	2,97	2,03	5,12	10,4	0,608	0,878
As	0,867	2,59	1,01	0,398	1,11	1,66	0,167	0,164
Se	2,57	4,58	1,38	1,55	1,61	2,01	1,19	1,09
Mo	1,37	0,768	2,40	1,57	1,49	1,44	0,332	0,374

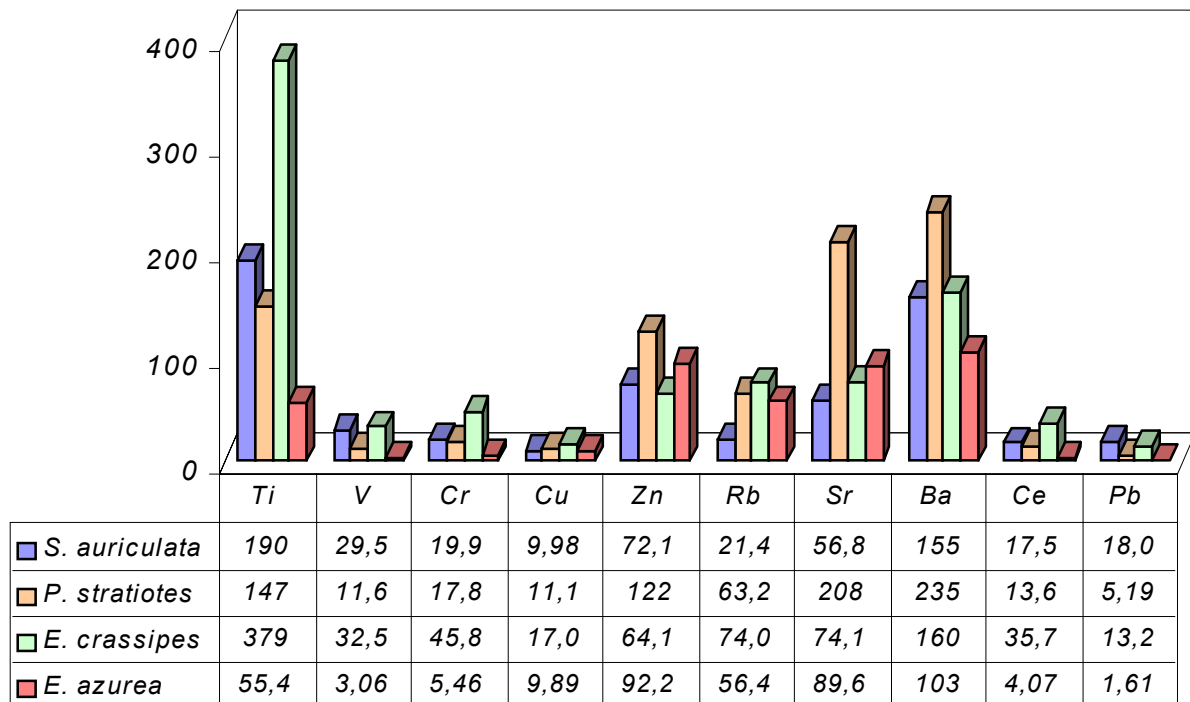


Figura 6-A

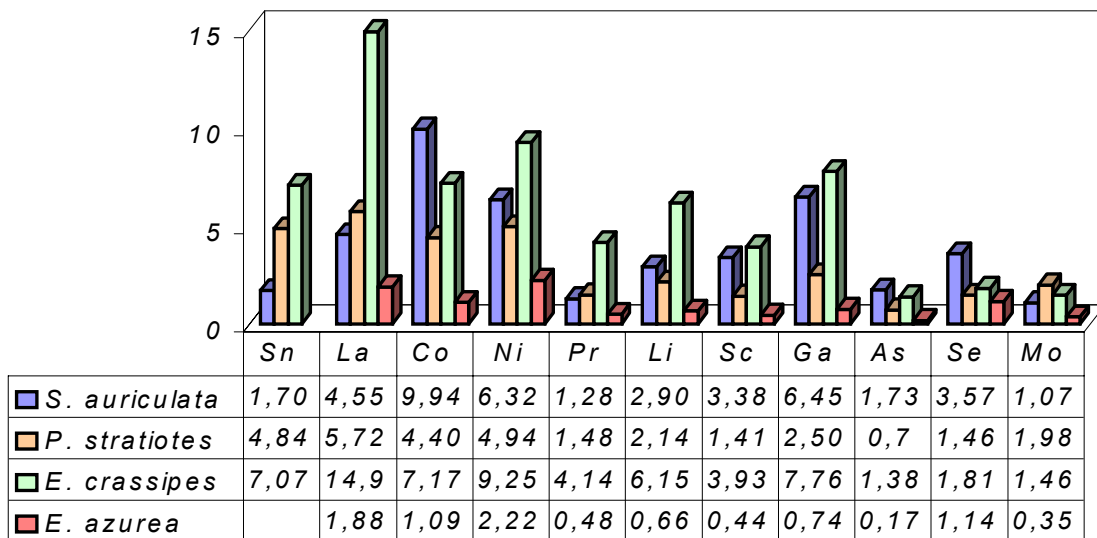


Figura 6-B

Figura 06 (A e B): Teores médios (n=2) dos elementos intermediários nas quatro espécies analisadas.

Com exceção do Sn (não detectado), os demais elementos (Pr, Li, Sc, Ga, Mo e As) apresentaram teores da ordem de  $10^{-1}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca na *E. azurea*. Com exceção de Ba e Zn, a *E. azurea* foi à planta que apresentou os menores teores entre os elementos em estudo.

Das quatro espécies estudadas, a *E. crassipes* (aguapé) é a mais conhecida e, portanto, a que apresenta maior número de dados reportados na literatura. Na Tabela 08, observa-se que em estudo realizado por Pfeiffer *et al.*, 1986, os teores de Pb e Cu na *Eichhornia crassipes*, localizadas no reservatório de Santana, foram similares aos obtidos neste estudo, no entanto, o teor de Cr foi menor para a *E. crassipes*. Para a *Eichhornia azurea* esse mesmo autor obteve teores de Pb, Cr, Cu e Zn similares ao desse estudo. Os teores de Cu obtidos para a *E. crassipes* neste estudo foram similares aos observados por Klumpp *et al.*, 2002, no Rio Cachoeira, Bahia; mas bastante inferiores aos obtidos por Soltan, 2003. Os teores de Zn na *E. crassipes* foram inferiores aos obtidos por Pfeiffer *et al.*, 1986, Soltan *et al.*, 2003 e Schorin *et al.*, 1990. Esse último autor em estudo realizado no Rio Morichal, Venezuela, com a *E. crassipes*, obteve teores similares para Pb e Ni. Em estudo feito com essa planta, no Rio Nilo, Soltan *et al.*, 2003 obtiveram teores de Co, Ni, Cu, Cr e Pb maiores dos valores obtidos neste estudo.

A *P. stratiotes* apresentou teores médios de 11  $\mu\text{g/g}$  de massa seca para Cu, valor semelhante ao máximo obtido por Klumpp *et al.*, 2002, em estudo realizado no Rio Cachoeira, Bahia. Estes mesmos autores obtiveram teores de Al cerca de 10 vezes inferiores aos obtidos neste estudo; teores inferiores de Cr também foram obtidos por estes autores na *P. stratiotes*, quando comparados aos valores apresentados neste estudo.

Comparado aos teores dos elementos obtidos na água (Tabela 05), observa-se que nem todos os elementos que apresentam os maiores teores nas plantas são os mais disponíveis na FD. Estes resultados sugerem que a absorção direta dos íons da coluna d'água pode não ser o único mecanismo de absorção destes metais pelas plantas.

Tabela 08: Teores dos elementos nas plantas estudadas apresentados na literatura.

	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>
	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\text{mg/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\text{mg/g}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )
<b><i>E. crassipes</i></b>									
Este estudo	13,2	45,8	17,1	64,1	19,0	0,230	7,17	2,50	9,26
Pfeiffer, 1986	17,7	2,30	19,9	300	-	-	-	-	-
Klumpp, 2002	-	3,90-13,3	14,0-27,0	-	0,85-5,94	-	-	-	-
Soltan, 2003	226	141	185	306	-	1,80	52,5	2,10	130
Schorin, 1991	5,90	5,60	-	121	-	-	-	-	5,30
<b><i>E. azurea</i></b>									
Este estudo	1,61	5,47	9,89	92,2	1,60	0,0840	1,09	0,640	2,23
Pfeiffer, 1986	7,60	1,90	20,1	13,2	-	-	-	-	-
<b><i>P. stratiotes</i></b>									
Este estudo	5,19	17,8	11,1	122	6,35	0,115	4,40	6,00	4,94
Klumpp, 2002	-	ND – 3,14	ND – 12,7	-	ND – 0,600	-	-	-	-

Embora as espécies estudadas não contenham raízes ancoradas ao substrato, como o caso da *Thypha latifolia* e *Spartina alterniflora*. Taylor et al., 1984 e Mendelsohn et al., 1982 sugerem que placas de ferro também são formadas nas raízes de plantas aquáticas flutuantes. Vários autores citam a presença de metais-traço nestas placas, especialmente Mn, Cu e Zn (Otte et al., 1989; St-Cyr e Crowder, 1990; St-Cyr et al., 1993 e Ye et al., 1997).

O efeito desta placa na absorção e translocação de outros metais pela planta é um assunto controverso. Otte et al., 1989; St-Cyr et al., 1993 e St-Cyr e Campbell, 1996 acreditam que esta placa pode funcionar como uma barreira física à absorção dos metais ou que metais como Cu e Ni podem ser adsorvidos na placa, tornando-os indisponíveis para absorção (Taylor e Crowder, 1983). Entretanto, Ye et al., 1997 e Vesik et al., 1999 não encontraram evidências deste comportamento. Em estudo com a *E. crassipes*, Vesik et al., 1999 observou que a deposição de ferro na superfície da raiz não imobilizou os metais-traço os quais, diferentemente do Fe, Mn e Ti, foram localizados no interior da raiz. Segundo o autor, estes resultados demonstram que a absorção é significativa e que as raízes não servem apenas como superfície para adsorção de particulados e crescimento de microrganismos.

Uma possível explicação é que algumas plantas (*S. acutusand* e *T. latifolia*) transportam oxigênio para a superfície da raiz através de estruturas chamadas aerênquema, causando uma diminuição no pH e a oxidação dos metais, os quais serão absorvidos pela planta (Taylor e Crowder, 1982).

A Tabela 09 apresenta o teor dos elementos menos abundantes (0,01 a 2,0  $\mu\text{g/g}$  de massa seca) em função dos reservatórios, enquanto o Gráfico 07 apresenta os teores médios dos elementos menos abundantes (0,01 a 2,0  $\mu\text{g/g}$  de massa seca) nas diferentes plantas estudadas. Dentre os elementos analisados, Ag, Cd, Au, Ta e Hg não foram detectados na FD e apresentaram baixos teores na FP. No entanto, todos estes elementos foram assimilados pelas plantas.

De um modo geral, observa-se que *S. auriculata* e *P. stratiotes* apresentaram teores da ordem de grandeza de  $10^{-1}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca para os seguintes elementos: Pd, Cd, Cs, Hg e Tl e uma ordem de grandeza menor ( $10^{-2}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca) para Ag, Sb e Au. Os menores teores para Ta ( $10^{-3}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca).

A *E. crassipes* apresentou teores de Cs e Tl da ordem de  $10^0$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca, enquanto os teores de Pd, Ag, Cd e Hg nesta planta foram da ordem de  $10^{-1}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca. Sb, Ta e Au apresentaram teores da ordem de  $10^{-2}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca.

Tabela 09: Teores dos elementos menos abundantes (0,01 – 2,0  $\mu\text{g/g}$ ) nas plantas em função dos reservatórios.

Elemento	<i>S. auriculata</i> ( $\mu\text{g/g}$ )		<i>P. stratiotes</i> ( $\mu\text{g/g}$ )		<i>E. crassipes</i> ( $\mu\text{g/g}$ )		<i>E. azurea</i> ( $\mu\text{g/g}$ )	
	Santana	Vigário	Santana	Vigário	Santana	Vigário	Santana	Vigário
Pd	0,26	0,26	0,39	0,22	0,57	0,73	0,10	0,10
Ag	0,043	0,067	0,062	0,052	0,096	0,15	0,020	0,39
Cd	0,14	0,19	0,11	0,12	0,15	0,31	0,099	0,069
Sb	0,14	0,025	0,069	0,050	0,068	0,052	0,026	0,024
Cs	0,48	0,62	0,70	0,42	1,1	2,0	0,18	0,20
Ta	0,0060	0,0030	0,0080	0,011	0,014	0,0070	0,012	0,0060
Au	0,022	0,014	0,017	0,018	0,013	0,012	0,015	0,015
Hg	0,45	0,62	0,32	0,31	0,54	0,41	0,47	0,22
Tl	0,14	0,31	0,72	0,75	0,61	1,8	0,49	0,42

Na *E. azurea* os elementos Pd, Cs, Hg e Tl apresentaram teores da ordem de  $10^{-1}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca. Teores com uma ordem de grandeza menor ( $10^{-2}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca) foram obtidos para Ag, Cd, Sb e Au. Dentre os elementos analisados, Ta foi o que apresentou os menores teores ( $10^{-3}$   $\mu\text{g/g}$  de massa seca) nas plantas estudadas.

Nos reservatórios de Santana e Vigário, as concentrações de metais nas plantas atingiram valores elevados, quando comparados com seus teores na fração dissolvida. O fato foi observado nesse estudo nas quatro espécies, onde os maiores teores apresentados foram de Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Ti e Ba. Porém, de todos os elementos analisados, os mais críticos são os metais pesados devido à toxicidade.

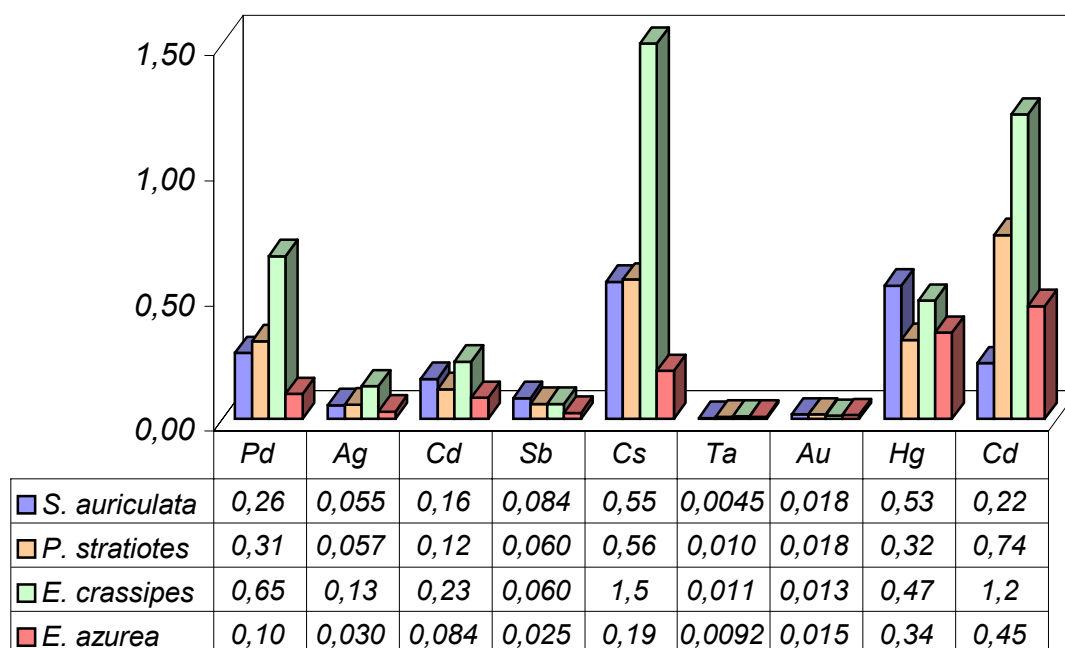


Figura 07: Teores médios dos elementos menos abundantes nas quatro espécies analisadas.

A capacidade de acumulação das plantas é consequência das interações de vários fatores como adsorção, absorção, interação com sítios metabólicos, estocagem e eliminação do metal. A importância de cada um desses mecanismos na resposta da planta depende não só das características biológicas, mas também das condições ambientais.

Segundo *Larcher*, 2000, a absorção de elementos metálicos pelas células, particularmente pelas raízes, é facilitada por mecanismos próprios de transporte e acumulação, pois vários metais pesados são realmente necessários às plantas como micronutrientes, no entanto, a planta não pode evitar a entrada de elementos tóxicos pelos mesmos mecanismos.

A absorção de metais na superfície externa das macrófitas envolve a formação de complexos que pode ser acompanhada por uma troca de íons presentes nos sítios de ligação da parede da célula por íons metálicos. Pode haver

também a adsorção física através de interações íon-dipolo ou de ligações por pontes de hidrogênio.

Os metais podem penetrar nas células por diferentes sistemas de transporte existentes nas membranas, como difusão e osmose (*Haider et al.*, 1983) e se distribuir entre os vários compartimentos intracelulares, em geral no vacúolo central (*Clemens*, 2000).

O mecanismo de passagem dos metais através da membrana plasmática das células das plantas se dá através da formação de complexos entre íons metálicos com os ligantes biológicos (fitoquelatinas e ácidos orgânicos) presentes nos organismos que conseguem capturar e acumular metais essenciais ou tóxicos.

As proteínas são as responsáveis pelas ligações de vários metais em plantas, segundo estudos realizados por *Reddy e Prasad*, 1989. Essas proteínas têm sido isoladas e caracterizadas em vários organismos, sendo encontrado três principais aminoácidos - ácido glutâmico, cisteína, e glicina, que formam peptídeos com estrutura geral  $(\gamma\text{-glutamil-cisteinil})_n\text{-glicina}$ , conforme Figura 08, onde  $n=2-11$ . A cisteína é um aminoácido que possui grupos sulfidril (SH) que têm alta afinidade pelos metais, conferindo as fitoquelatinas a capacidade de ligação com os íons metálicos, formando complexos e assim, detoxificando as células pela diminuição dos íons livres no citoplasma (*Grill et al.*, 1985; *Haider et al.*, 1983; *Soltan et al.*, 1992 e *Maitani et al.*, 1996).

Esses  $\gamma$ -glutamil peptídeos já foram identificados em algas, fungos e plantas, e são chamados de fitoquelatinas, que são compostos orgânicos de alto peso molecular, cuja produção é induzida pelo excesso de metais pesados, segundo *Weis e Weis*, 2004.

As plantas produzem ácidos orgânicos como ácido málico e ácido cítrico apresentados na Figura 09 e outros ácidos de baixo peso molecular (*Clemens*, 2000) que também são quelantes de íons metálicos, pois formam complexos com os mesmos, e, estes, são compartimentalizados no vacúolo das células (*Taiz*, 1998).

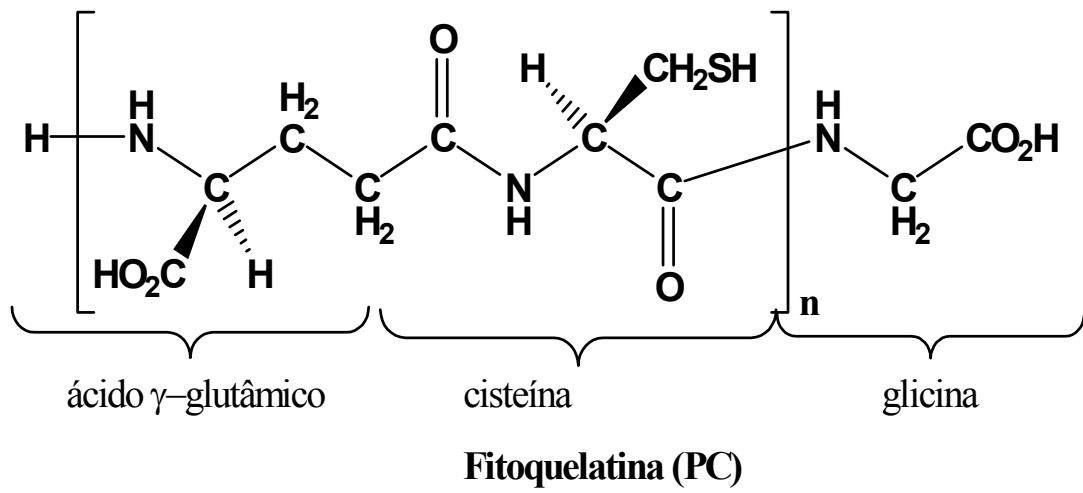
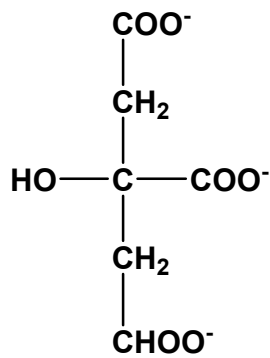
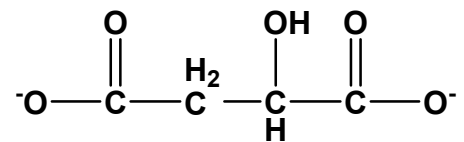


Figura 08: Estrutura da fitoquelatina



Citrato



Malato

Figura 09: Estrutura do citrato e do malato

#### 6.4 - Fatores de bioconcentração dos elementos nas espécies estudadas

Segundo *Amado et al.*, 1994, o processo de absorção das substâncias por um organismo a partir do seu meio ambiente é conhecido como bioacumulação.

A capacidade que as plantas possuem de acumular poluentes pode ser medida através de um fator de bioconcentração (FBC), o qual representa a razão entre o teor do elemento na planta e o seu teor na água (*Zaranyika et al.*, 1994 e *Hozhina et al.*, 2001).

As tabelas a seguir apresentam valores de FBC de cada elemento em todas as espécies estudadas. Os valores de FBC calculados neste estudo correspondem a razão entre o teor do elemento na planta seca e o seu teor na água. Cabe ressaltar que, embora tenham sido assimilados pelas diferentes espécies, FBCs para Ag, Cd, Ta, Au e Hg não foram calculados, pois estes elementos não foram detectados na água.

A Tabela 10 e a Figura 10 mostram os valores de FBC calculados para os elementos que apresentaram os maiores teores nas plantas. Como pode ser observado, o fator de bioconcentração é dependente da espécie e apresenta a seguinte ordem decrescente:

*S. auriculata*: Al ~ Mn ( $10^5$ ) > Fe ( $10^4$ ) > Mg ~ Ca ( $10^3$ ).

*P. stratiotes*: Mn ( $10^5$ ) > Al ~ Fe ( $10^4$ ) > Mg ~ Ca ( $10^3$ ).

*E. crassipes*: Al ~ Mn ( $10^5$ ) > Fe ( $10^4$ ) > Mg ~ Ca ( $10^3$ ).

*E. azurea*: Al ~ Mn ( $10^4$ ) > Mg ~ Ca ~ Fe ( $10^3$ ).

Tabela 10: Valores de FBCs médios (n=2) dos elementos mais abundantes nas plantas.

<b>Elemento</b>	<b><i>Salvinia auriculata</i></b>	<b><i>Pistia Stratiotes</i></b>	<b><i>Eichhornia crassipes</i></b>	<b><i>Eichhornia azurea</i></b>
Mg	$1,9 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	$2,8 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$
Al	$1,4 \times 10^5$	$6,7 \times 10^4$	$2,1 \times 10^5$	$1,9 \times 10^4$
Ca	$1,8 \times 10^3$	$5,3 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$	$2,7 \times 10^3$
Mn	$6,8 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	$4,6 \times 10^4$
Fe	$8,1 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$6,3 \times 10^4$	$6,6 \times 10^3$

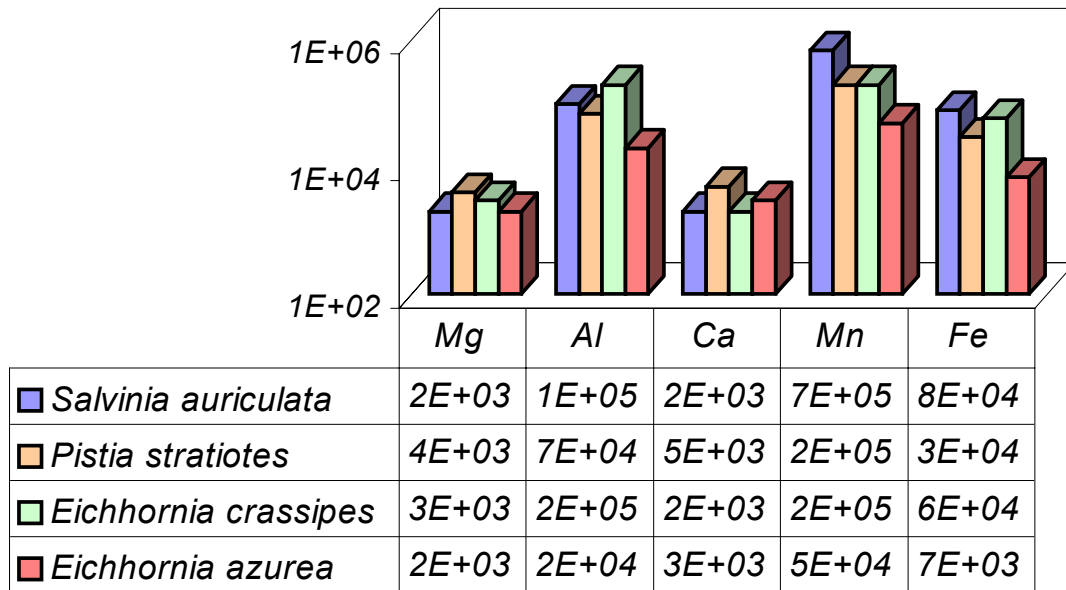


Figura 10: Valores de FBC dos elementos (escala logarítmica) mais abundantes nas quatro espécies analisadas.

De acordo com estes resultados observamos que a *S. auriculata* e a *E. crassipes* apresentaram valores de FBC mais elevados (da ordem de  $10^5$ ) para Mn e Al, enquanto a *P. stratiotes* apresentou uma bioconcentração de Mn nessa mesma ordem. Das quatro espécies estudadas o ferro apresentou fator de bioconcentração de cerca de  $10^4$  na *S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes*. Tanto o Fe como o Mn são considerados micronutrientes essenciais para as plantas, sendo que o ferro apresentou um valor de FBC menor comparado ao Al, elemento este considerado tóxico para as plantas. No entanto, neste estudo foi observado que o fator de bioconcentração obtido para o Al é da mesma ordem de grandeza daquele obtido por *Zaranyika et al.*, 1994, num estudo realizado, com a *E. crassipes*, em um reservatório na África. Cálcio e magnésio, ambos macronutrientes essenciais, apresentaram fator de bioconcentração na ordem de  $10^3$ , independentemente da espécie.

De um modo geral, observa-se que todas as espécies estudadas acumulam Al em altas taxas, com especial destaque para a *S. auriculata* e *E. crassipes* e, podem ser consideradas como bons indicadores biológicos de poluição para este elemento.

Na Tabela 11 e Figura 11 (A e B) são mostrados os valores de FBC calculados para os elementos que apresentaram teores intermediários nas plantas. Os resultados mostram, em ordem decrescente, os seguintes valores de FBC:

*S. auriculata*: Ga ~ Co ( $10^5$ ) > Ti ~ V ~ Cr ~ Ni ~ Zn ~ Sn ~ La ~ Ce ~ Pr ~ Pb ( $10^4$ ) > Cu ~ Rb ~ Sr ~ Ba ~ Li ~ As ~ Se ~ Sc ~ Mo ( $10^3$ ).

*P. stratiotes*: Ga ~ Co ~ Ti ~ V ~ Cr ~ Zn ~ Sn ~ Ba ~ La ~ Ce ~ Pr ( $10^4$ ) > Ni ~ Cu ~ Rb ~ Sr ~ Pb ~ Li ~ As ~ Se ~ Mo ( $10^3$ ) > Sc ( $10^2$ ).

*E. crassipes*: Ga ( $10^5$ ) > Ti ~ V ~ Cr ~ Co ~ Ni ~ Zn ~ Sn ~ La ~ Ce ~ Pr ~ Pb ~ Li ( $10^4$ ) > Cu ~ Rb ~ Sr ~ Ba ~ As ~ Se ~ Sc ~ Mo ( $10^3$ ).

*E. azurea*: Ga ~ Co ~ Ti ~ Zn ( $10^4$ ) > V ~ Cr ~ Ni ~ Cu ~ Rb ~ Sr ~ Ba ~ La ~ Ce ~ Pr ~ Pb ~ Li ~ Se ~ Mo ( $10^3$ ) > As ~ Sc ( $10^2$ ).

Os resultados de FBC apresentados nesta tabela demonstram que a absorção de alguns elementos é característica da espécie, enquanto Ti, Zn, Cu, Rb, Sr, Se e Mo apresentaram valores de FBC similares em todas as plantas.

Pode-se observar pela Tabela 08 que o Ga é bioacumulado preferencialmente pela *S. auriculata* e *E. crassipes* (FBC da ordem de  $10^5$ ), fator similar ao apresentado pelo Co na *S. auriculata*.

Com valores de FBC da ordem de  $10^4$ , Co e Ga foram bioacumulados pela *P. stratiotes* e *E. azurea*, sendo que Co apresentou fator similar na *E. crassipes*. V, Cr, Sn, La, Ce e Pr apresentaram fatores de concentração 10.000 vezes maior do que o teor correspondente na água em três das quatro espécies em estudo (*S. auriculata*, *E. crassipes* e *P. stratiotes*), idêntico ao fator também obtido por Ni e Pb na *S. auriculata* e na *E. crassipes*. Valores similares de FBC para Cr na *E. crassipes* foram obtidos por Zaranyika et al., 1994, em estudo feito no Lago Chivero, África, contaminado por efluentes de origem industrial e doméstica.

O elemento Ba foi preferencialmente acumulado ( $10^4$ ) pela *P. stratiotes* enquanto Li apresentou o maior fator de bioconcentração na *E. crassipes*.

Tabela 11: Valores de FBCs médios (n=2) dos elementos intermediários nas plantas.

<b>Elemento</b>	<b><i>Salvinia auriculata</i></b>	<b><i>Pistia Stratiotes</i></b>	<b><i>Eichhornia crassipes</i></b>	<b><i>Eichhornia azurea</i></b>
Ti	$4,5 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$9,0 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$
V	$3,1 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$	$3,1 \times 10^3$
Cr	$1,4 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$3,8 \times 10^3$
Co	$1,3 \times 10^5$	$5,7 \times 10^4$	$9,4 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$
Ni	$1,2 \times 10^4$	$9,6 \times 10^3$	$1,8 \times 10^4$	$4,3 \times 10^3$
Cu	$4,1 \times 10^3$	$4,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$
Zn	$2,8 \times 10^4$	$4,8 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$
Rb	$2,2 \times 10^3$	$6,5 \times 10^3$	$7,6 \times 10^3$	$5,8 \times 10^3$
Sr	$1,5 \times 10^3$	$5,6 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	$2,4 \times 10^3$
Sn	$1,4 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$	$5,6 \times 10^4$	0
Ba	$7,0 \times 10^3$	$1,0 \times 10^4$	$7,3 \times 10^3$	$4,7 \times 10^3$
La	$1,5 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	$4,8 \times 10^4$	$6,0 \times 10^3$
Ce	$2,8 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$5,8 \times 10^4$	$6,5 \times 10^3$
Pr	$1,7 \times 10^4$	$1,9 \times 10^4$	$5,4 \times 10^4$	$6,2 \times 10^3$
Pb	$2,9 \times 10^4$	$8,2 \times 10^3$	$2,1 \times 10^4$	$2,6 \times 10^3$
Li	$5,2 \times 10^3$	$3,9 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	$1,2 \times 10^3$
Ga	$1,5 \times 10^5$	$5,9 \times 10^4$	$1,8 \times 10^5$	$1,8 \times 10^4$
As	$5,1 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$	$4,9 \times 10^2$
Se	$8,9 \times 10^3$	$3,7 \times 10^3$	$4,5 \times 10^3$	$2,8 \times 10^3$
Sc	$2,1 \times 10^3$	$8,7 \times 10^2$	$2,4 \times 10^3$	$2,7 \times 10^2$
Mo	$3,5 \times 10^3$	$6,5 \times 10^3$	$4,8 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$

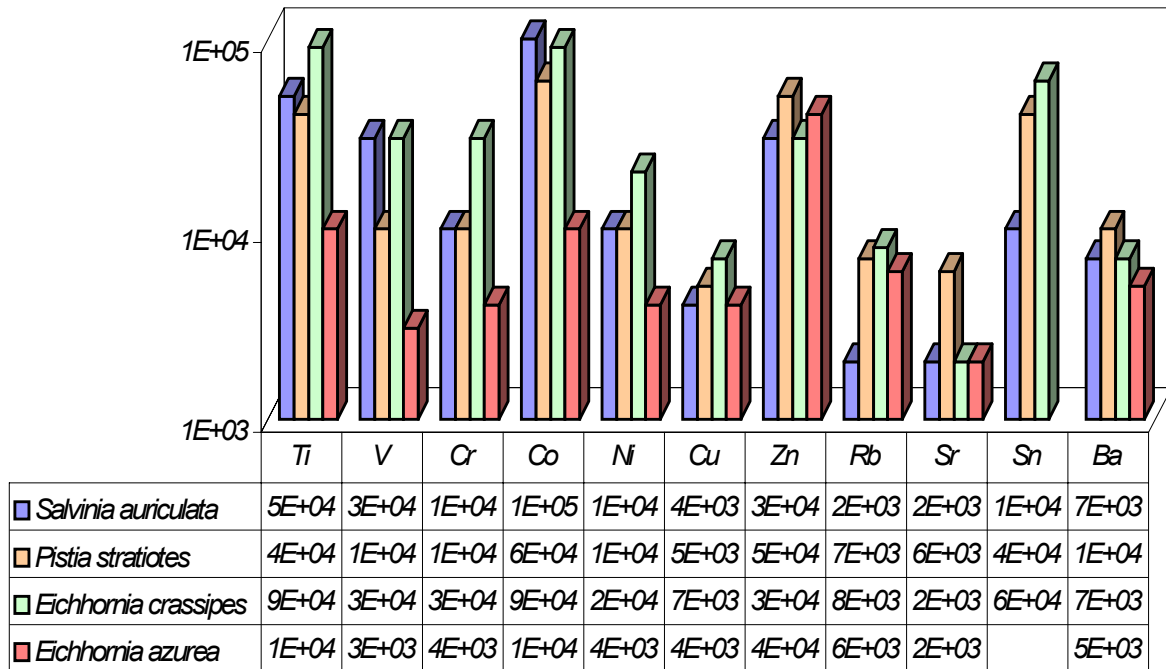


Figura 11-A

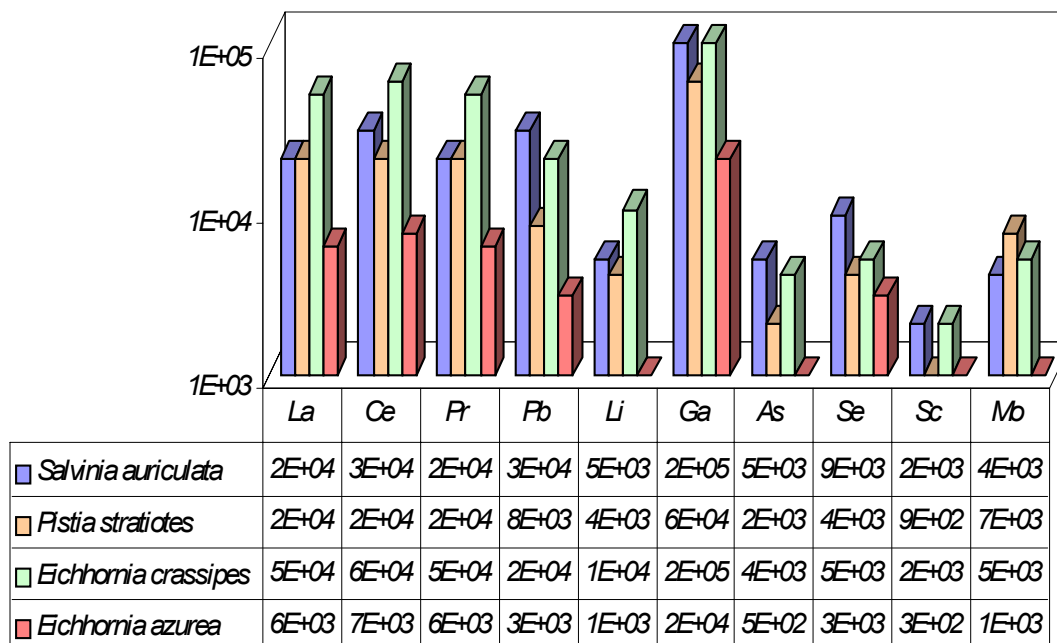


Figura 11-B

Figura 11 (A e B): Valores de FBC dos elementos (escala logarítmica) intermediários nas quatro espécies analisadas.

Valores de FBC da ordem de  $10^3$  foram obtidos para Cu, Rb, Sr, Se e Mo em todas as espécies estudadas, indicando que a acumulação destes elementos independe da espécie. Dentre estes elementos, Cu e Mo são considerados micronutrientes para as plantas. Embora não se saiba exatamente quais as funções do Se nas plantas, algumas espécies do gênero *Astragalus*, *Xylorrhiza* e *Stanleya* acumulam selênio (Lauchli, 1993). Fayed e Abd-El-Shafy, 1984, em estudo com *E. crassipes* no Rio Nilo, obtiveram FBC para Cu ( $10^3$ ) similar ao obtido neste estudo.

*S. auriculata* e *E. crassipes* apresentaram teores de As e Sc de cerca de 1.000 vezes maior do que seus teores na água. Além disso, *P. stratiotes* também concentrou As nesta mesma ordem de grandeza. A presença de altos teores de As na plantas pode ser explicado pela associação entre o mecanismo de absorção do fosfato e do arseniato ( $\text{AsO}_3^-$ ), cuja forma é predominante nas águas naturais (Robinson et al., 2003).

De um modo geral, podemos observar na Tabela 11 que a *E. azurea*, dentre as quatro espécies estudadas, foi a que apresentou os menores fatores de bioconcentração para os elementos analisados.

A Tabela 12 e a Figura 12 mostram os valores de FBC para os elementos que apresentaram os menores teores nas plantas. Como citado anteriormente, fatores de bioconcentração para Ag, Cd, Ta, Au e Hg não foram calculados por seus teores na água estarem abaixo do limite de detecção da técnica utilizada.

Tabela 12: Valores de FBCs médios (n=2) dos elementos menos abundantes nas plantas.

Elemento	<i>Salvinia auriculata</i>	<i>Pistia Stratiotes</i>	<i>Eichhornia crassipes</i>	<i>Eichhornia azurea</i>
Pd	$1,0 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$4,0 \times 10^3$
Sb	$1,6 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$4,7 \times 10^2$
Cs	$4,9 \times 10^3$	$5,0 \times 10^3$	$1,4 \times 10^4$	$1,7 \times 10^3$
Tl	$5,6 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$3,1 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$

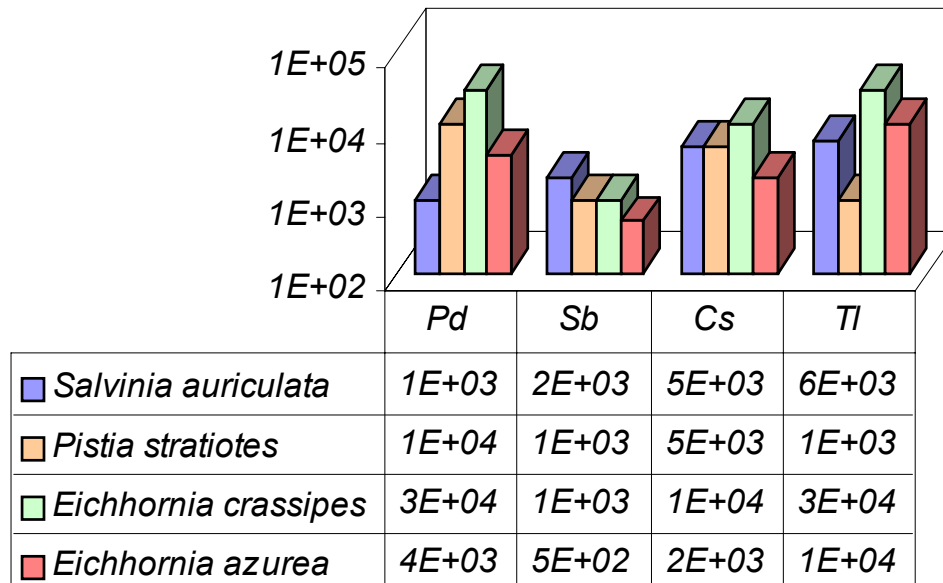


Figura 12: Valores de FBC dos elementos (escala logarítmica) menos abundantes nas quatro espécies analisadas.

Pode-se observar que Pd foi preferencialmente concentrado (cerca de  $10^4$ ) na *E. crassipes* e *P. stratiotes*; enquanto Cs apresenta os maiores valores de FBC na *E. crassipes*. Os resultados demonstram que o Tl foi preferencialmente concentrado (FBC da ordem de  $10^4$ ) nas duas espécies de *Eichhornia* (*crassipes* e *azurea*). Nesta Tabela, das quatro espécies estudadas, o Sb apresentou os menores fatores de bioconcentração, da ordem de  $10^3$ , para a *S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes*. Este mesmo elemento apresentou fator de bioconcentração de  $10^2$  para a *E. azurea*.

Todos os elementos que constam na Tabela 09 são raros na crosta terrestre e apresentaram teores extremamente baixos na água. No entanto, foram obtidos fatores de bioconcentração similares aos elementos mais abundantes. Não existem dados na literatura, para efeitos de comparação dos teores obtidos para estes elementos nas plantas estudadas. Contudo, embora não tenhamos o FBC para a Ag, é reconhecida a capacidade que a *E. crassipes* possui de acumular este metal segundo *Pinto et al.*, 1987.

Comparando os valores de FBC, podemos observar que, dentre as plantas analisadas, a *E. azurea* apresentou os menores fatores de bioacumulação para a maioria dos elementos estudados. A única exceção observada foi para o Ti, que apresentou FBC da ordem de  $10^4$ , o que torna esta planta adequada como bioindicadora de poluição deste elemento. Todas as demais espécies acumulam estes elementos de 1.000 a 100.000 vezes sua concentração na água, com exceção de Sc na *P. stratiotes*.

Dos elementos estudados Ti, Cu, Zn, Rb, Sr, Se e Mo foram igualmente acumulados em todas as plantas. Isto indica que o mecanismo de remoção destas macrófitas é semelhante para esses elementos. Portanto qualquer uma dessas espécies pode ser usada como bioindicadora de contaminação destes elementos.

Dentre as espécies estudadas, a *S. auriculata* parece ser a melhor planta bioindicadora de poluição para Co, considerando que esta planta foi a que apresentou o maior fator de bioconcentração para este elemento.

A *E. crassipes* é reconhecida mundialmente como uma planta capaz de acumular metais. Os resultados obtidos neste estudo confirmam esta tendência, para todos os elementos analisados. No entanto, podemos destacar que esta planta foi a que apresentou o maior FBC ( $10^4$ ) para Cs e Li, dentre todas as espécies, o que a torna uma planta bioindicadora de contaminação para estes elementos.

*P. stratiotes* foi, entre as espécies estudadas, a que mais acumulou Ba ( $10^4$ ), o que sugere a possível utilização desta planta como bioindicadora de poluição deste elemento.

Pode-se ainda sugerir, pelos resultados obtidos, *S. auriculata* e *E. crassipes* como bioindicadoras para Ga e Al (FBC  $10^5$ ), assim como para Ni e Pb (FBC  $10^4$ ); *P. stratiotes* e *E. crassipes* para Pd (FBC  $10^4$ ).

O fato de essas macrófitas aquáticas flutuantes serem bioconcentradoras e indicadoras de ambiente aquático poluído já vem sendo constatado e estudado há muitos anos. Assim como os estudos de *Mhatre and Chaphekar*, 1985, que avaliaram a *Pistia stratiotes* e a *Salvinia molesta* como acumuladoras de Hg. *Pfeiffer et al.*, 1986 que sugeriram o uso de *E. azurea* e *E. crassipes* como indicadores biológicos de poluição para Pb, Cu, Cr e Zn e, o biomonitoramento da qualidade da água usando macrófitas aquáticas (*E. crassipes* e *P. stratiotes*) como plantas acumuladoras e indicadoras foi também recomendado por *Klumpp et al.*, 2002.

## 7 - CONCLUSÕES

As quatro espécies de macrófitas apresentaram capacidade de acumular os elementos em estudo. No entanto, a acumulação mostrou-se dependente da espécie, com exceção de Mg, Ca, Ti, Zn, Cu, Rb, Sr, Se e Mo que apresentaram valores de fator de bioconcentração similares em todas as plantas.

Analisando as macrófitas separadamente, é possível constatar a partir dos resultados obtidos que, a *S. auriculata* apresenta os maiores valores de bioconcentração para os seguintes elementos: Al, Mn, Co e Ga. Enquanto os menores valores foram obtidos para Mg, Ca, Cu, Rb, Sr, Ba, Li, As, Se, Sc, Mo, Pd, Sb, Cs e Tl.

Diferentemente da *S. auriculata*, a *P. stratiotes* apresentou excelente bioacumulação para Mn. Dentre os elementos estudados, Sc foi o que apresentou menor valor de fator de bioconcentração nesta planta.

Para *E. crassipes* foram encontrados os maiores fatores de bioconcentração para Al, Mn e Ga sendo Mg, Ca, Cu, Rb, Sr, Ba, As, Se, Sc, Mo e Sb os elementos que menos bioacumularam. Dentre todas as espécies, esta planta foi a que mais bioacumulou Cs e Li, o que a torna adequada como bioindicadora de contaminação para estes elementos.

Os dados apresentados pela *E. azurea* demonstram que Al, Mn, Ti, Co, Zn, Ga e Tl são os elementos que mais bioacumulam, diferentemente de As e Sc que apresentaram menores valores de FBC.

Podemos sugerir, com base nos resultados obtidos, que a *S. auriculata* e a *E. crassipes* são bioindicadoras para Ga, Al, Ni e Pb. A *P. stratiotes* e a *E. crassipes* podem ser utilizadas como bioindicadoras para Ba e Pd.

Dentre as espécies estudadas, a *E. azurea* foi a que apresentou os menores fatores de bioconcentração. No entanto, esta espécie mostrou-se adequada como bioindicadora para Tl.

É importante salientar que o Mn apresentou o maior FBC em todas as macrófitas, apesar de ser um micronutriente essencial. Esse fato também ocorre com o Al que só não foi bioacumulado em maiores valores na *P. stratiotes*.

A variação dos teores entre as espécies mostrou, neste estudo, a capacidade que essas macrófitas aquáticas possuem em remover de seu *habitat* os nutrientes necessários para sua sobrevivência, entretanto através desse mesmo mecanismo elas removem também elementos não-essenciais e tóxicos. Assim, essas plantas estão sendo sugeridas em programas de monitoramento ambiental.

Contudo, a utilização desses organismos como biomonitores de contaminantes ambientais só poderá se efetivar através de avaliações prévias que determinem quais as espécies de um mesmo gênero são mais ou menos sensíveis ao poluente. Para isso é preciso conhecer bem os processos relacionados a bioacumulação das espécies escolhidas.

O entendimento das bases genéticas e fisiológicas de resistência aos metais pesados é um pré-requisito para a seleção de espécies apropriadas e a criação de variedades capazes de regenerar áreas intensamente contaminadas e, evidentemente, para selecionar plantas bioindicadoras.

Além disso, estudos sobre os diferentes mecanismos de absorção dos metais e de detoxificação pelas plantas são fundamentais para o entendimento e aplicação da tecnologia de fitoremediação.

Por outro lado, pela capacidade das plantas de acumularem os elementos investigados neste estudo, a possível utilização desta biomassa como adubo requer um controle rigoroso do tempo de exposição das mesmas aos contaminantes, bem como da área a ser adubada.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMADO FILHO, G.M., KAREZ, C.S., PFEIFFER, W.C., Algas e poluição por metais, **Revista Ciência Hoje**, 18(105): 21-24, 1994.

ARAVIND, P. and PRASAD, M.N.V., Zinc alleviates cadmium-induced oxidative stress in *Ceratophyllum demersum* L.: a free floating freshwater macrophyte, **Plant Physiology and Biochemistry**, 41:391-397, 2003.

AXTELL, N.R., STERNBERG, S.P.K. and CLAUSSEN, K., Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*, **Bioresource Technology**, 89: 41-48, 2003.

BATTY, L.C., BAKER, A.J.M. and WHEELER, B.D., Aluminium and phosphate uptake by *Phragmites australis*: the role of Fe, Mn, and Al root plaques. **Ann. Bot.**, 89: 443–9, 2002.

BISHOP and DeWATERS, Metal Accumulation by Aquatic Macrophytes, **Plants for Environmental Studies**, Wuncheng Wang, Joseph W. Gorsuch and Jane S. Hughes, Editors: Lewis Publishers, Boca Raton, FL. Pp. 367-416. (ERL, GB X803),1988.

BITTENCOURT FILHA, A. M. B., Estudo da especiação de ferro em chás e extrato gástrico simulado a partir de pós das plantas *Centella* (*Centella asiatica* L.), *Ginkgo* (*Ginkgo biloba* L.), *Quebra-pedra* (*Phyllanthus niruri* L.) e *Alecrim de São José* (*Portulaca pilos* L.) por HPLC-ICP-MS, Rio de Janeiro, Brasil, 2000, 05p. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração em Química Analítica) – Departamento de Química – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

BRIX, H. and SCHIERUP, H.H., The use of macrophytes in water-pollution control, **Ambio**, 18: 100-107, 1989.

CARDWELL, A.J., HAWKER, D.W. and GREENWAY, M., Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia, **Chemosphere**, 48: 653-663, 2002.

CASABIANCA, M.L., LAUGIER, T. and POSADA, F., Petroliferous wastewaters treatment with water hyacinths (Reffinerie de Provence, France): experimental statement, **Waste Management**, 15(8): 651-655, 1995.

CEIVAP – Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Disponível em: [http://www.ceivap.org.br/Portugues/Bacia\\_Historia.html](http://www.ceivap.org.br/Portugues/Bacia_Historia.html). Acesso em: 27 ago. 2004.

CLEMENS, S., Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis, **Planta**, 212: 475-486, 2001.

COHEN, M.F., WILLIAMS, J., YAMAZAKI, H., Biodegradation of diesel fuel by an Azolla-derived bacterial consortium, **Journal of Environmental Science and Health Part A- Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, 37(9): 1593-1607, 2002.

COMASE - Comitê Coordenador das Atividades de Meio Ambiente do Setor Elétrico, Seminário Sobre Fauna Aquática e o Setor Elétrico Brasileiro, Caderno 5, MME, Eletrobrás, Julho 1995.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (1992). Resolução nº. 20 de 18 de junho de 1986. In: Resoluções CONAMA 1984 a 1991. Brasília : SEMA, 245p. p.78-95.

COOLEY, T.N. and MARTIN, D.F., Factors affecting the distribution of trace elements in aquatic plants. Success and limitations of the coordination model, **Journal Inorg. Nucl. Chem**, 39:1893-1896, 1977.

COOLEY, T.N., GONZALEZ, M.H. and MARTIN, D.F., Radio, Manganese, Iron and phosphorous uptake by *water hyacinth* and economic implications, **Economic Botany**, 32 (4): 371-378, 1979.

DIRILGEN, N. and DOGAN, F., Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 53: 397-403, 2002.

DOJLIDO, J., **Chemia wody [Water chemistry]**. Arkady, Warszawa. pp 352,1987.

DUNIGAN, E.P., R.A. PHELAN, e Z.H. SHAMSUDDIN., Use of *water hyacinths* to remove nitrogen and phosphorus from eutrophic waters. **Hyacinth Control J.**, 13:59-61,1975.

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

FARAGO, M.E. and PARSONS, P. J., The Uptake and Accumulation of Platinum Metals by the *Water Hyacinth (Eichhornia crassipes)*, **Inorganica Chimica Acta**, 79: 233, 1983

FAYED, S.E. and ABD-EL-SHAFY, H.I., Accumulation of Cu, Zn, Cd and Pb by aquatic macrophytes, **Environment International**, 11: 77-87, 1985.

FLATHAMAN P.E. and LANZA G.R., Phytoremediation current views on emergent green technology. **J. Soil Contam.**, 7: 415-432,1998.

FÖRSTNER, U. and WITTMANN, G. T. W., **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, 2<sup>nd</sup> revised edition, Springer-Verlag, New York, 1981.

GARDNER, J.L. and AL-HAMDANI, S.H., Interactive effect of aluminium and humic substances on *salvinia.*, **J. Aquat. Plant Manage**, 35: 30-34,1997.

GRILL, E., WINNACKER, E.L., ZENK, M., Phytochelatins: the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants, **Science**, 230 : 674-676, 1985.

GUDET, J.J., Growth of a floating aquatic weed *salvinia* under standard conditions, **Hydrobiologia**, 41: 77-106, 1973.

GUIMARÃES, J.R.D.; MEILI M.; HYLANDER L.D.; SILVA E.C.; ROULET M.; MAURO J.B.N. and LEMOS R.A., Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils, **The Science of the Total Environment**, 261: 99-107, 2000.

HAIDER, S.Z., MALIK, K.M.A. and RAHMAN, M.M., Laboratory model experiments for the synthesis of some bio-inorganic complexes presumably involved in the metal uptake by *water hyacinth*, **Conference on Water Hyacinth**, 351-360, 1983.

HEISEY, R.M. and DAMMAN, A.H. Copper and lead uptake by aquatic macrophytes in eastern Connecticut, U.S.A., **Aquat. Bot.** 14:213-216, 1982.

HOZHINA, E.I., KHRAMOV, A.A., GERASIMOV, P.A. and KUMARKOV A.A., Uptake of heavy metals, arsenic, and antimony by aquatic plants in the vicinity of ore mining and processing industries, **Journal of Geochemical Exploration**, 74: 153-162, 1999.

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

KRAMER, U., COTTER-HOWELLS, J.D., CHARNOCK, J.M., BACKER, A.J.M. and SMITH, J. A.C., Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel, **Nature**, 379 : 635-638.

KLUMPP, A., BAUER, K., FRANZ-GERSTEIN, C. and MENEZES, M., Variation of nutrient and metal concentrations in aquatic macrophytes along the Rio Cachoeira in Bahia (Brazil), **Environment International**, 28: 165-171, 2002.

LARCHER, W., **Ecofisiologia Vegetal**, Rima Artes e Textos, São Paulo, 2000.

LAUCHLI, A., Selenium in plants : Uptake, functions and environmental toxicity, **Bot. Acta** 106: 455-468, 1993.

LAYBAUER, L. and SCHILD, O.L., Heavy metals absorption by *Eichhornia azurea* in the Minas do Camaqua, Southern Brazil, **Iheringia-Serie-Botanica**, 52: 35-53, 1999.

LIN, Y-F et al., Effect of macrophytes and external carbon sources on nitrate removal for groundwater in constructed wetlands, **Environmental Pollution**, 119: 413-420, 2002.

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

LOW, K. S., LEE, C. K., TAN, K. K., Biosorption of basic dyes by *water hyacinth* roots, **Bioresource Technology**, 52: 79-83, 1995.

MAINE, M. A., DUARTE, M. V. and SUÑÉ, N. L., Cadmium Uptake by Floating Macrophytes, **Water Research**, 35 (11) : 2629-2634, 2000.

MARSCHNER, H., **Mineral Nutrition of Higher Plants**, 2<sup>nd</sup> edition., Academic Press, London, 1995.

MAITANI, T., KUBOTA, H., SATO, K. and YAMADA, T., The composition of metals bound to Class III Metallothionein (Phytochelatin and its Desglycyl Peptide) *Rubia tinctorum*, **Plant Physiol.**, 110: 1145-1150, 1996.

MEDEIROS, P. R. P., Aporte fluvial, transformação e dispersão de matéria em suspensão e nutrientes no estuário do rio São Francisco, após a construção da Barragem do Xingó (AL / SE). Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 2003, 163f . Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense.

MESQUITA, M. A. A., Balanço de massas dos fluxos de metais pesados (Fe, Mn, Cr, Zn e Cu) associados ao material particulado em suspensão na região do Baixo Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro, Brasil, 2001, 27p. Tese (Mestrado em Geoquímica) – Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense.

MENDELSSOHN, I. A. and POSTEK M. T., Elemental analysis of deposits on the roots of *Spartina alterniflora* Loisel, **American Journal of Botany**, 69: 904-912, 1982.

MHATRE, G.N. and CHAPHEKAR, S.B., The effect of mercury on some aquatic plants, **Environmental Pollution (Series A)**, 39: 207-216, 1985.

MOLISANI, M. M., Estimativa de carga e caracterização do transporte de mercúrio para a Baía de Sepetiba através da transposição das águas do Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro, Brasil, 2004, 32p. Tese (Doutorado em Geoquímica) – Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense.

NICHOLS, P.B., COUCH, J.D. and AL-HAMDANI, S.H., Selected physiological responses of *salvinia minima* to different chromium concentrations, **Aquatic Botany**, 68: 313-319, 2000.

OLGUÍN, E.J., HERNÁNDEZ, E. and RAMOS, I., The effect of both different light conditions and the pH value on the capacity of *Salvinia minima* Baker for removing cadmium, lead and chromium, **Acta Biotechnol**, 22: 121-131, 2002.

OLIVEIRA, J. A., CAMBRAIA, J., CANO, M. A. O. e 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): 329-241, 2001.

ORNES, W.H. and SUTTON, D.L., (1975), Removal of phosphorus from static sewage effluent by *water hyacinth*, **Hyacinth Control Journal**, 13: 56-58, 2002.

OTTE M.L., ROZEMA J., KOSTER L., HAARSMA M., and BROEKMAN R., Iron plaque on roots of *Aster tripolium L.*: interaction with zinc uptake, **New Phytol.**, 111: 309– 17, 1989.

PANAGOULIAS, T. I., Hidrogeoquímica das águas superficiais da Bacia do Rio Soberbo, Parque Nacional da Serra dos Órgãos - Guapimirim/RJ. Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 2000, 97f. Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica) - Universidade Federal Fluminense.

PFEIFFER, W.C., FISZMAN M., MALM O. and AZCUE J.M., Heavy metal pollution the Paraíba do Sul River, Brazil, **The Science of the Total Environment**, 58: 73-79, 1986.

PINTO, C. L. R., CAÇONIA, A. and SOUZA, M. M., Utilization of *Water Hyacinth* for Removal and Recovery of Silver from Industrial Wastewater, **Wat. Sci. Tech.**, 19(10): 89-101, 1987.

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

REDDY, G.N. and PRASAD, M.N.V., Heavy metal-binding proteins/peptides: occurrence, structure, synthesis and functions. A review, **Environmental and Experimental Botany**, 30(3): 251-264, 1990.

ROBINSON, B.; DUWIG, C.; BOLAN, N.; KANNATHASAN, M.; SARAVANAN, A.; Uptake of arsenic by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*). **The Science of the Total Environment** 301: 67-73, 2003.

SALOMÃO, M.S.M.B., Biogeoquímica de rios do estado de São Paulo com bacias de drenagem apresentando diferentes características de ocupação do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2004, 125p. Tese de Doutorado em Ciências, CENA/USP.

SAMECKA-CYMERMAN, A. and KEMPERS, A.J., Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macrophytes around Wroclaw, Poland, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 35: 242-247, 1996.

SAY, P. J., HARDING, J. P. C., and WHITTON, B. A., Aquatic mosses as monitors of heavy metal contamination in the river etherow, Great Britain, **Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical**, 2(4): 295-307, 1981.

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

SCARSBROOK, E. and DAVIS, D.E., Effect of sewage effluent on growth of five vascular aquatic species. **Hyacinth Control J.**, 9: 26-30, 1971.

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

SCHORIN, H., BENZO, Z.A., BASTIDAS, C., VELOSA, M. and MARCANO, E., The use of *water hyacinths* to determine trace metal concentrations in the tropical Morichal Largo River, Venezuela, **Applied Geochemistry**, 6: 195-200, 1991.

SCULTHORPE, C.D.; The biology of aquatic vascular plants. London, Edward Arnold Publ., 1967.

SILVA, C.F., Hidrogeoquímica Fluvial da porção inferior do Rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil, 2000, 103p. Dissertação de Mestrado, CCB/UENF.

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

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

ST-CYR, L. and CAMPBELL, P. G. C., Metals (Fe, Mn, Zn) in the root plaque of submerged aquatic plants collected *in situ*: - Relations with metal concentrations in the adjacent sediments and in the root tissue, **Biogeochemistry**, 33: 45-76, 1996.

ST-CYR, L. and CROWDER, A. A., Manganese and copper in the root plaque of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel, **Soil Science**, 149: 191-198, 1990.

TAIZ, L. and ZEIGER, E., **Plant Physiology**, Sinauer Associates, Inc., Publishers, 2<sup>nd</sup> edition, Massachusetts, 1998.

TAYLOR, G. J. and CROWDER, A. A., Uptake and accumulation of copper, nickel and iron by *Typha latifolia* L. grown in solution culture. **Can. J. Bot.**, 61: 1825-1830, 1983.

TAYLOR, G. J., CROWDER, A. A. and RODDEN, R., Formation and morphology of an iron plaque on the roots of *Typha latifolia* L. grown in solution culture. **American Journal of Botany**, 71: 666-675, 1984.

VESK, P.A., NOCKOLDS, C.E. and ALLAWAY, W.G., Metal localization in *water hyacinth* roots from an urban wetland, **Plant, Cell and Environment**, 22: 149-158, 1999.

WEIS, J.S., WEIS, P., Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration, **Environment International**, 30: 685-700, 2004.

WELSH, R. P. H. and DENNY, P., The uptake of lead and copper by submerged aquatic macrophytes in two English lakes, **Journal of Ecology**, 68: 443-455, 1980.

WOLVERTON, B.C. and McDONALD, R.C., *Water hyacinths* and alligator weeds for removal of lead and mercury from polluted waters, **National Aeronautics and Space Administration (NASA)**, Technical Memorandum, TM-X-72723, 1975.

YE, Z., BAKER, A.J., WONG, M.H. and WILLIS, A.J., Zinc, lead and cadmium accumulation and tolerance in *Typha latifolia* as affected by iron plaque on the root surface, **Aquatic Botany**, 61: 55– 67, 1998.

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

BEYRUTH, Z.; Macrófitas aquáticas de um lago marginal ao rio Embu-mirim, São Paulo, Brasil. **Saúde Pública**, vol.26, nº 4, São Paulo, Aug. 1992.