

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais pesados

2.1.1. Descrição

Os metais podem ser classificados em metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) coluna 1A, metais alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) coluna 2A, e os demais metais, como é o caso do cádmio. Os metais pesados possuem número atômico maior que 20, podem ser encontrados na forma elementar (sem sofrer alterações) ou formando compostos (Brady & Humiston, 1986; Feltre, 1988; Pino, 2005; Webelements, 2005). A presença de metais pesados no solo se apresenta como um componente natural ou como um resultado da atividade humana (Garbisu & Itziar, 2001).

2.1.2. Fontes de contaminação por metais pesados

Os metais são despejados nos efluentes líquidos provenientes das seguintes fontes típicas: limpeza, platinado e decapagem de metais, refinamento dos fosfatos e da bauxita, geração de cloro; fabricação de baterias, curtimento do couro, etc (Lora, 2002). Pode-se encontrar também metais pesados poluindo os efluentes líquidos provenientes da lavra, do beneficiamento e da metalurgia extrativa/ processamento metalúrgico (Benvindo *et al.*, 2004).

2.1.3. Danos ao meio ambiente e à saúde

Alguns metais pesados podem causar a morte de peixes, envenenamento do gado, morte do plâncton, e podem se acumular na carne dos peixes e dos moluscos. Eles se concentram a medida que avançam na cadeia alimentar.

2.2. Cádmio

2.2.1. Descrição

O cádmio (Cd) foi descoberto por Friedrich Strohmeyer na Alemanha em 1817. Este cientista percebeu que algumas amostras de carbonato de zinco que continham impurezas mudavam de cor quando aquecidas, enquanto outras amostras de carbonato de zinco puro permaneciam com a mesma cor. Após exaustivos estudos para tentar purificar as amostras que mudavam de cor, Friedrich conseguiu isolar o Cd (Brady & Humiston, 1986; Webelements, 2005).

O cádmio, cujo símbolo é Cd, se apresenta no estado sólido à temperatura ambiente (25°C), número atômico 48 e massa atômica 112.411g. Este elemento pertence ao grupo dos metais de coloração cinza prateada metálica e está disponível em diversas formas incluindo folha, grânulo, pelete, pó, bastão, fio, dentre outras. Ele é um metal macio, altamente tóxico, que pode ser facilmente cortado com uma faca, sendo em sua maior parte produzido como subproduto da extração de zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) (Brady & Humiston, 1986; Webelements, 2005).

2.2.2. Fontes de contaminação por cádmio

O isolamento do Cd dos demais metais e a sua utilização minimizou os problemas ambientais gerados pelas indústrias de produção de zinco, minérios de fosfato e produção de fertilizantes fosfatados artificiais, que depositavam o Cd, na forma de resíduos sólidos em bacias de águas residuais (Benvindo *et al.*, 2004). O Cd pode ser usado para folhear metais (com restrições, por causar problemas ambientais), em soldas e ligas com coeficientes de fricção baixos e boa resistência a fadiga, sendo usado além disso em diversos materiais, como: componente de baterias níquel-cádmio (Ni-Cd), em alguns bastões de controle e escudos dentro de reatores nucleares. Podendo ser encontrado também em tubos de TV, em alguns semi-condutores, na composição de pigmento amarelo (CdS) e para estabilizar PVC (Brady & Humiston, 1986; Webelements, 2005).

2.2.3. Danos ao meio ambiente e à saúde

Um dos principais problemas associados ao Cd é o seu destino final, pois o mesmo pode atingir o solo ou o ar através da queima de resíduos urbanos ou da queima de combustíveis fósseis, poluindo assim o meio ambiente e ocasionando danos ao ecossistema (Pino, 2005). Os problemas ocasionados pelo Cd não se limitam a área ambiental, provocando danos irreparáveis à saúde podendo inclusive ocasionar a morte. A intoxicação por este metal pesado pode causar problemas específicos dependendo do tipo de contaminação ocorrida: quando a intoxicação ocorre por meio das vias aéreas, pela inalação da poeira de Cd, podem ocorrer problemas no trato respiratório e nos rins, podendo levar a morte; no caso de intoxicação via oral, quando ocorre a ingestão de uma quantidade significativa de Cd, pode advir envenenamento imediato e danos ao fígado e aos rins; já na intoxicação por contato podem ocorrer alterações genéticas (Brady & Humiston, 1986; Webelements, 2005).

2.2.4. Produção global de cádmio

O aumento da produção global de Cd está intrinsicamente relacionado à atividade humana. Esta produção de Cd tem aumentado ao longo dos últimos anos, devido ao implemento de novos materiais que utilizam Cd na sua composição. Um exemplo desse aumento pode ser visto na Tabela 1 que mostra o aumento da produção global do Cd ao longo de 15 anos (Mulligan *et al.*, 2001).

Tabela 1 - Produção global de cádmio em toneladas por ano

Ano	1975	1980	1985	1990
Produção	15.200	18.200	19.100	20.200

2.2.5. Disponibilidade do cádmio no meio ambiente

Para se conter e retirar o Cd do meio ambiente, afim de se evitar a intoxicação por este metal muitas técnicas de remediação têm sido utilizadas. Para se garantir uma maior eficiência na retirada do Cd, algumas características deste metal devem ser levadas em consideração, como a mobilidade do mesmo no meio e a sua capacidade de solubilização. Estas características são definidas principalmente pelo pH que possibilita uma maior mobilidade do Cd (quando se encontra entre 4.5 e 5.5) e a formação de complexos insolúveis por parte dos metais (que irá definir quanto do metal está disponível no meio) (Brady & Humiston, 1986; Mulligan *et al.*, 2001; Webelements, 2005). A solubilidade do Cd em relação ao pH pode ser observada no diagrama de especiação na Figura 1 (Scorzelli, 1999).

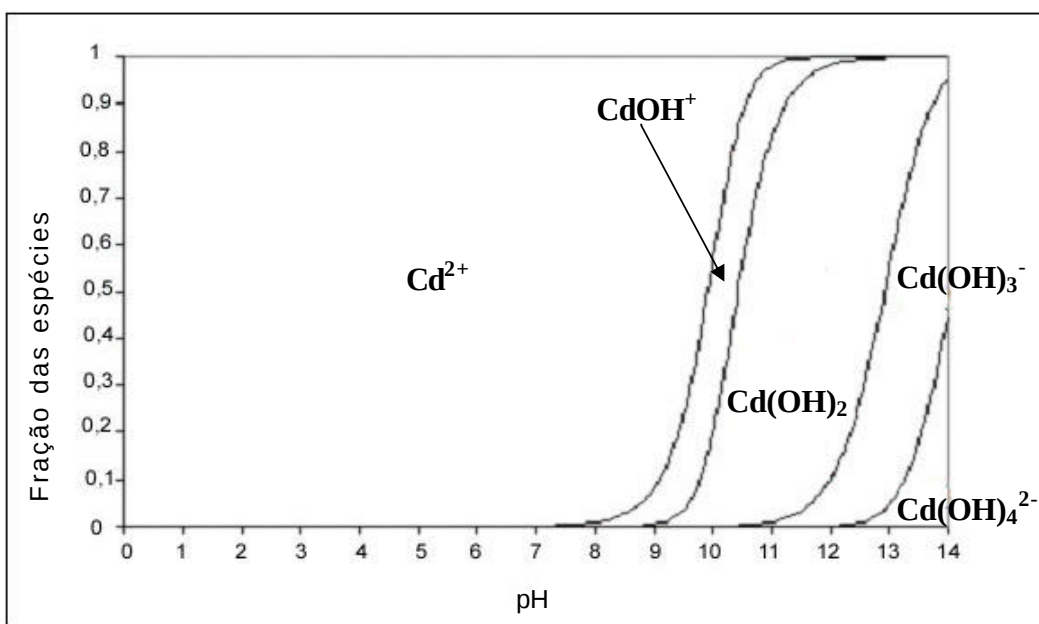


Figura 1 - Diagrama de especiação do cádmio

2.3.Métodos de remoção de metais pesados

A remoção de metais pesados do solo é realizada por meio de várias técnicas, na maioria das vezes utilizadas em conjunto. Algumas dessas técnicas já são conhecidas e utilizadas mundialmente para a descontaminação de efluentes líquidos (Eckenfelder, 1989 ; EPA, 1997; Benvindo *et al.*, 2004; Boulding, 2004). Um dos fatores que influem na escolha da técnica a ser utilizada é o custo da mesma em relação a sua eficiência na remoção de despejos. As tecnologias utilizadas atualmente para a limpeza de solos contaminados com metais custam em média U\$1.000.000 por acre e somente os EUA, possuem um custo estimado para a desintoxicação de metais de U\$ 300 bilhões com tecnologias convencionais. (Raskin *et al.*, 1997).

O estudo de novas tecnologias se torna indispensável já que as técnicas convencionais, na maioria das vezes, possuem um custo relativamente elevado e agredem o ambiente. Atualmente, a preocupação de se remediar o meio contaminado sem causar maiores prejuízos ao solo, abre espaço para novas formas de remediação a curto e longo prazo (Sawidis *et al.*, 1995; EPA, 1997; Dahmani-Muller & Balabane, 2000; Nedelkoska & Doran, 2000; Garbisu & Itziar, 2001; Sridhar *et al.*, 2002; Weis & Weis, 2003; Gardea-Torresdey *et al.*, 2004). A eficiência na utilização das técnicas de remediação pode variar bastante, dependendo do contaminante, e do meio, com pode-se observar resumidamente na Tabela 2 (Boulding , 2004).

Tabela 2 - Técnicas de descontaminação de efluentes líquidos, eficiência e custo

TRATAMENTOS DE EFLUENTES LÍQUIDOS <i>IN SITU</i> (EPA)			
TÉCNICA	TIPO DE CONTAMINAÇÃO	EFICIÊNCIA	CUSTO U\$
Lavagem do solo	Compostos orgânicos	☺	-
	Metais voláteis	☺	
	Metais não voláteis	☺	
Extração de vapor do solo	Compostos orgânicos	☺	50/t solo tratado
	Metais voláteis	☹	
	Metais não voláteis	☹	
Extração de vapor	Compostos orgânicos	☺	Entre 38,25 e 229,5/ m ³
	Metais voláteis	? - sistemas estacionários ☹ - sistemas móveis.	
	Metais não voláteis	? - sistemas estacionários ☹ - sistemas móveis	
Biodegradação	Compostos orgânicos	☺	Custo baixo*
	Metais voláteis	☒	
	Metais não voláteis	☒	
Biorremediação	Compostos orgânicos		-
	Metais voláteis		
	Metais não voláteis		
Vitrificação	Compostos orgânicos	☺	Entre 300 e 650 /t solo tratado
	Metais voláteis	☺	
	Metais não voláteis	☺	

☺ - Eficiente

☺ - Eficiente para alguns compostos orgânicos / poderá funcionar

☹ - Não eficiente

? - Só irá funcionar se os contaminantes forem solúveis

☒ - Esta técnica não é utilizada normalmente para degradar inorgânicos ou tratar meios contaminados com metais pesados.

* - Tecnologia considerada de custo baixo, mas tem que ser levado em conta as características específicas do sítio. Aproximadamente 10% mais baixo o custo do que as técnicas de escavação ou bombeamento e tratamento.

m³ – metros cúbicos

t - toneladas

A eficiência de cada tecnologia varia muito com relação ao tipo de despejo envolvido, sendo necessário um estudo minucioso sobre as tecnologias utilizadas para a retirada de metais e a área a ser descontaminada. Os tipos mais comuns de despejos que contém metais são: os despejos aquosos, os líquidos orgânicos e as lamas. O resultado da aplicabilidade das técnicas de remediação em diferentes tipos de despejos realizado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) foi sintetizado na Tabela 3 (Boulding, 2004).

Tabela 3 - Técnicas utilizadas na remoção de metais dos diferentes tipos de efluentes líquidos

TECNOLOGIAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE DESPEJOS CONTENDO METAIS			
	Aquosos	Orgânicos	Lamas/ solos com metais
Biorremediação <i>In situ</i>	☹	☹	☹
Lama ativada	☹	☹	☹
Filtração	☺	☺	☹
Evaporação	☺	☺	☹
Membrana de separação/troca iônica	☺	☹	☹
Extração/ lavagem do solo	☺	☹	☺
Fixação	☹	☹	☺
Separação de fase	☹	☺	☹
Evaporação/ "Dewatering"	☹	☹	☺
Carbão ativado	☺	☹	☹
Retirada do ar/ aeração do solo	☹	☹	☹
Destilação	☹	☺	☹
Precipitação	☺	☺	☹
Neutralização	☺	☺	☹
Oxidação molhada	☹	☹	☹
Pirólise	☹	☹	☹
Incineração	☺	☺	☺

"Dewatering" = remoção de água de um material sólido.

☺ - Aplicável

☹ - Potencialmente aplicável

☹ - Não aplicável

Algumas tecnologias utilizadas largamente para a descontaminação de compostos orgânicos do solo, como por exemplo a extração de vapor, não são eficientes na retirada de metais. Assim sendo, as técnicas anteriormente descritas serão as que possuem alguma eficiência na remoção de metais.

2.3.1. Sistemas de tratamento dos despejos industriais

As indústrias realizam, na maioria das vezes, o tratamento de seus despejos, antes dos mesmos serem lançados nos corpos d'água. Algumas dessas técnicas também podem ser utilizadas diretamente no local para despoluir o meio ambiente. Um exemplo diretamente ligado a este tipo de tratamento é o que ocorre nos setores mineiro e metalúrgico (Eckenfelder, 1989; Lora, 2002; Benvindo *et al.*, 2004). Existem várias formas de tratamento, sendo que as mais comuns são: a separação em bacias de decantação, e a equalização que consiste em misturar o sedimento com a água da bacia, com um misturador (processo mecânico) (Eckenfelder, 1989; Benvindo *et al.*, 2004). Os processos de tratamento são definidos de acordo com os subprodutos produzidos nas águas de rejeito. Algumas técnicas já estabelecidas têm sido utilizadas em conjunto com novas tecnologias como a biossorção, para se conseguir diminuir o custo aumentando a remoção dos metais pesados (EPA, 1997; Eckenfelder, 1989; Benvindo *et al.*, 2004; Boulding, 2004). A biossorção é uma técnica de baixo custo já que a sua matéria-prima pode ser encontrada em abundância em todo o planeta. As fontes desses materiais podem ser provenientes de rejeitos da agricultura e de processos de fermentação de larga escala ou simplesmente estar disponíveis na natureza (Eckenfelder, 1989; EPA, 1997; Benvindo *et al.*, 2004; Boulding, 2004).

Os metais pesados não podem ser destruídos biologicamente, mas podem ser transformados em outros pela oxidação ou por complexos orgânicos. Como consequência dessa transformação estes metais podem ficar menos tóxicos; ou se tornarem mais solúveis em água (e então serem removidos por lixiviação); ou menos solúveis em água (para que possam se precipitar mais facilmente e assim se tornarem menos biodisponíveis); ou ainda serem volatilizados (e removidos da área poluída) (Garbisu & Itziar, 2001).

A Tabela 4 apresenta algumas técnicas que são utilizadas no tratamento de águas de rejeitos, provenientes da extração e do beneficiamento de minério, antes dessas águas serem lançadas no efluente líquido. Esta também mostra uma breve descrição e cita alguns dos processos utilizados (Benvindo *et al.*, 2004).

Tabela 4 - Formas de tratamento de águas de rejeitos antes de serem lançadas nos corpos d'água

TRATAMENTO	PROCESSOS EXISTENTES	DESCRIÇÃO
Separação em bacias de decantação	Bacia de rejeitos	Reservatório onde o rejeito permanece por um tempo para que ocorra a decantação dos sólidos suspensos
Tratamento físico	Peneiramento	Separação de material sólido grosso através de peneiras
	Classificação	Separação do rejeito levando em conta a velocidade que os grãos atravessam um meio fluido
	Espessamento por sedimentação gravítica ou centrífuga	Remoção das partículas sólidas presentes em uma corrente líquida que se dá pela ação do campo gravitacional
	Desaguamento por filtração a vácuo e com pressão	Separação do rejeito sólido do meio líquido através de um filtro
	Secagem térmica	Evaporação ou congelamento
Tratamento físico-químico	Extração por solvente	Extração com agentes quelantes em meios apolares
	Eletrocinética/eletroosmose e eletrólise redutiva	Eletroquímica aplicada na remoção de elementos poluentes
	Cristalização	Saturação induzida de soluções
	Separação magnética	Remoção de poluentes por meio da utilização de partículas magnéticas adsorventes
	Floculação hidrofóbica	Separação por precipitação-sedimentação
	Biorremediação	Degradação microbiológica de poluentes
	Oxidação por fotólise e/ou aeração	Destruição de complexos cianetados
Processo de sorção	Adsorção	Carvão ativado
		Materiais alternativos
	Absorção	Biossorção de íons
Flotação	Eletroflotação	Método no qual se produz bolhas de ar que carregam o rejeito para fora do local de tratamento
	Flotação por ar disperso (induzido)	
	Flotação por ar dissolvido, FAD	
	Flotação "Nozzle"	
	Flotação em coluna	
	Ciclone de Miller ou ciclone aerado, ASH	
	Flotação centrífuga	
	Flotação a jato	

As técnicas citadas na Tabela 4 são descritas a seguir mais detalhadamente.

- Separação em bacias de decantação – outras técnicas podem ser utilizadas na bacia de decantação, como a neutralização que precipita metais pesados e neutraliza o efluente. No caso de efluentes ácidos adiciona-se cal, dolomita, soda cáustica, amônia ou cinzas, e em efluentes básicos adiciona-se ácido sulfúrico (Benvindo *et al.*, 2004).
- Tratamento físico – as tecnologias utilizadas nesse tratamento visam a separação sólido/líquido e sólido/sólido/líquido. A separação se realiza em classificadores gravíticos (espirais, ciclones) ou centrífugos (Benvindo *et al.*, 2004).
- Tratamento físico-químico – algumas destas tecnologias possuem altos custos, como é o caso da extração por solvente que é uma técnica já bem estabelecida.
Na floculação hidrofóbica ocorre a remoção de surfactantes iônicos mediante a interação entre estes reagentes e polímeros de baixo peso molecular (Benvindo *et al.*, 2004).
- Processo de sorção – a sorção pode ser dividida em adsorção e absorção, descritos a seguir. É uma técnica bastante utilizada na remoção de metais pesados (Benvindo *et al.*, 2004).
 - ♦ **Adsorção** – o material se prende a superfície da substância adsorvente. Esse fenômeno pode se dar devido à forças hidrofóbicas, atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, forças de van der Waals ou simplesmente como produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente.

O adsorvente comumente utilizado é o carvão ativado, que se refere a qualquer forma de carbono amorfa previamente tratada, como por exemplo: madeira, casca de coco, resíduos de petróleo, carvão mineral e vegetal. Outros materiais também podem ser utilizados como sorventes. É o caso de particulados minerais, microorganismos, tecidos vegetais, materiais industriais e rejeitos (Benvindo *et al.*, 2004). Esses materiais, assim como o carvão ativado, devem ser preparados adequadamente antes de serem utilizados. Estudos realizados sobre a remoção de íons metálicos por materiais alternativos mostram a capacidade de adsorção desses materiais e os metais que eles adsorvem, descritos na Tabela 5 (Benvindo *et al.*, 2004).

Tabela 5 - Capacidade de remoção de metais pelo carvão ativado e outros materiais (Benvindo, 2004)

Substância Adsorvente	Metais removidos
Carvão ativado	elevado potencial de adsorção Au, Sb, As, Bi, Cr ⁶⁺ e Sn
Carvão ativado	bom potencial de adsorção Ag, Hg, Co e Zr
Carvão ativado	médio potencial de adsorção Pb, Ni, Ti, V e Fe
Carvão ativado	baixo potencial de adsorção Cu, Cd, Zn, Mo, Mn e W
Bactérias	Zn, Cu, Ni, Cd e Pb
Algas	Ag, Pb, Zn, Cd e Hg
Macrófitas aquáticas	Cr, Cu, Pb, Co, Zn, Ni e Cd
Subprodutos industriais de origem biológica	Cu, Pb, Zn e Hg
Minerais naturais	Cu, Fe, Zn, Pb, Cd, Cr e Ni
Subprodutos industriais de origem mineral	Fe, Cu, Zn, Ni e Cr

* Os nomes dos elementos químicos citados na Tabela 5, se encontram na lista de símbolos.

Para se obter uma maior eficiência na sorção é necessário que se faça um tratamento alcalino dos subprodutos de beneficiamento do carvão, propiciando a complexação e precipitação superficial dos íons metálicos levando assim a ionização e exposição dos sítios superficiais (Benvindo *et al.*, 2004).

♦ **Processo de biossorção de íons** – nos processos de biossorção os biosorventes envolvidos podem ser: microorganismos (bactérias, microalgas e fungos); vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) (Benvindo *et al.*, 2004).

A absorção do material pode ocorrer de diversas formas, dentre elas: (Benvindo *et al.*, 2004)

- a) Via complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies);
- b) Coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente);
- c) Quelação (complexos formados por um composto orgânico unido ao metal por pelo menos dois sítios);
- d) Troca iônica (intercâmbio de íons formando espécies moleculares);
- e) Adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico);

- f) Precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo).

O custo da biossorção irá depender dos procedimentos de preparação do material sorvente. Nas últimas duas décadas estudos com biossorventes têm sido desenvolvidos para se estimar a capacidade de sorção de metais pelos diferentes grupos de biomassa, exemplificados na Tabela 6 (Benvindo *et al.*, 2004).

Tabela 6 - Exemplos de bioacumulação de metais

Biossorvente	Metal	RM/mg/g	Referências
Bactéria	Cu	9	Brierley <i>et al.</i> , 1987
<i>Bacillus subtilis</i>	U	85	Nakajima, 1986
Levedura : <i>Saccharomyces cerevisial</i>	Cd	9	Norris & Kelly, 1977
	U	140	
Fungo: <i>Rhizopus arrhizus</i>	Pb	165	Tsezos & Volesky, 1981
	Au	100	
Microalga	Cd	220	Brierley <i>et al.</i> , 1987
<i>Chlorella vulgaris</i>	Au	500	Darnall <i>et al.</i> , 1986
Macroalga	Cu	23	Costa <i>et al.</i> , 1995
<i>Sargassum natans</i>	Cu	41	Volesky, 1990; Kratochvil & Volesky, 1998
Macrófitas aquáticas	Sd	Sd	Schneider <i>et al.</i> , 1995
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cu	30	Schneider <i>et al.</i> , 1994
<i>Potamogeton lucens</i>	Cu	50	
Subprodutos agrícolas, cascas de árvores e serragem	Cu, As, Hg, Zn	20-40 40-60	Gaballah <i>et al.</i> , 1993, 1995, 1996
RM – Remoção do metal, mg/g Sd – sem dados			

* U - urânio

Todos os grupos de bioissorventes precisam ser estudados mais detalhadamente. Um exemplo de um grupo grande com características diferentes é o das macrófitas aquáticas. Elas podem remediar quantidades de metais maiores ou menores, dependendo simplesmente de uma característica. Por exemplo: normalmente macrófitas aquáticas emersas acumulam menos metais que as macrófitas aquáticas submersas (Cardwell *et al.*, 2002).

Segundo Benvindo *et al.* (2004) “Em relação ao tratamento de efluentes líquidos, o processo convencional de precipitação-sedimentação não é eficiente para atender os padrões de emissão da legislação e novos processos tecnológicos são necessários no setor. Os processos de sorção e flotação não convencionais surgem como alternativas de grande potencial no setor.”

- Flotação – separação por hidrofobicidade. Existem várias técnicas de flotação. As utilizadas no tratamento de efluentes mineiros e metalúrgicos possuem dentre outros objetivos a remoção e recuperação de íons, complexos, quelatos, macromoléculas e tensoativos (Benvindo *et al.*, 2004).
- Separação pirometalúrgica – *ex situ* (fora do local), processo que usa fornos a elevadas temperaturas (200-700°C) para volatilizar metais em solos contaminados. Após o processo o metal é recuperado e imobilizado. No caso do Cd o processo pode requerer um pré-tratamento com agentes redutores para ajudar na fundição promovendo uma queima uniforme. Esta é uma técnica recomendada para solos altamente contaminados com metais, para que a recuperação seja eficaz (Mulligan *et al.*, 2001).

- Lavagem do solo – *ex situ*, é uma técnica que remove metais pesados do solo usando vários agentes adicionados ao solo. As substâncias utilizadas são: ácidos inorgânicos (ác. sulfúrico e ác. hidrocloreídrico pH<2); ácidos orgânicos (ác. acético e ác. cítrico, o pH não pode ser menor que 4); agentes quelantes (EDTA – ác. etilenodiaminotetra-acético, e NTA – nitrilotriacetato). Os agentes adicionados diferem para cada tipo de solo (Mulligan *et al.*, 2001)

Existem ainda outras formas de tratamento realizadas diretamente no efluente (*in situ*). Alguns dos tratamentos acima citados também podem ser utilizados *in situ*, como é o caso da bio sorção e da adsorção, mas por não ser uma área controlada, o tratamento *in situ* pode vir a ocasionar mudanças nas formas de sorção que poderão alterar a eficiência e o custo da remoção (EPA, 1997; Boulding, 2004).

2.3.2. Tratamentos de águas, sedimentos e solos contaminados *in situ*

As formas de tratamento *in situ* possuem a vantagem de tratar o ambiente no local da contaminação sem ser necessário a sua retirada como acontece nos tratamentos *ex situ* (EPA, 1997; Boulding, 2004). Alguns processos usados nos tratamentos de solos, águas e sedimentos contaminados com metais pesados foram compilados na Tabela 7 e descritos posteriormente (EPA, 1997; Mulligan *et al.*, 2001).

Tabela 7 - Formas de tratamento de efluentes líquidos *in situ*

TRATAMENTO	DESCRIÇÃO	EFICIÊNCIA COM METAIS	CUSTO US\$/t
Contenção & isolamento	Barreiras físicas	Boa em áreas não muito extensas	10-90
	Solidificação/estabilização	Boa para áreas pequenas. Possui melhor eficiência se tratada <i>ex situ</i>	60-290
	Vitrificação	Boa em rejeitos misturados, e se aplicada a grandes extensões com pouca profundidade	400-870
Tratamento químico	Promove oxidação, neutralização ou redução do metal	Eficiência maior quando usado em pré-tratamentos.	Varia de acordo com as substâncias utilizadas
Muros de tratamento permeáveis	Material do muro reage com o metal	Materiais do muro ainda em estudo	60-245
Eletrocinética	Passagem de um gradiente elétrico pelo solo a ser descontaminado	Método promissor para contaminação moderada em argilas em áreas profundas	Não estabelecido
Jateamento de água no solo	Jateamento (realizado com ou sem aditivos para solubilizar os contaminantes)	Mais efetiva para solos homogêneos, permeáveis, de areia e silte.	100-200

- Contenção e isolamento – é uma técnica muito utilizada para a descontaminação de sedimentos contaminados com metais pesados.

O seu custo vai depender da presença de escombros, excesso de mistura, profundidade do contaminante, e homogeneidade do solo.

Este processo de remediação é bom para ser usado em áreas contaminadas com grandes extensões e com pouca profundidade (Mulligan *et al.*, 2001).

- a) **Barreiras físicas** – são feitos muros de aço, cimento e/ou betonita para cobrir vertical ou horizontalmente o local, reduzir a infiltração de água e impedir o deslocamento do metal. O método mais comum e menos caro é conhecido como “slurry wall” (Mulligan *et al.*, 2001)
- b) **Solidificação/estabilização** – é uma técnica muito comum nos EUA. É mais comumente usada em descontaminação *ex situ*, pois necessita utilizar outros processos, aumentando assim o custo da descontaminação em áreas muito grandes. Normalmente, a área afetada é escavada e retirada para ser tratada em tanques. Porém, pode ser realizado o tratamento *in situ*. A solidificação é o encapsulamento físico do contaminante em uma matriz sólida, enquanto que a estabilização inclui reações químicas para reduzir a mobilidade do contaminante.
- Plantas pequenas podem tratar acima de 100 toneladas por dia de solo contaminado, enquanto que plantas grandes podem estabilizar entre 500-1000 toneladas por dia de solo contaminado. No Reino Unido esse processo *in situ* é chamado de “Colmix” (Mulligan *et al.*, 2001).
- c) **Vitrificação** – é um processo que requer energia térmica. O método consiste em se inserir eletrodos no solo, sendo que este deve conduzir uma corrente e então se solidificar enquanto esfria. Este processo pode produzir gases tóxicos. Solos ricos em argila e escombros podem afetar a eficiência do processo, sendo este mais utilizado em solos contaminados que atingem grandes extensões com pouca profundidade. É um método muito caro, aplicado em rejeitos misturados (Mulligan *et al.*, 2001).

- Tratamento químico – *in situ*, algumas vezes são utilizados como pré-tratamento para outras técnicas. O método consiste em se reduzir ou oxidar os contaminantes metálicos para diminuir a toxicidade ou a mobilidade desses metais. É um método comumente usado para tratar águas com rejeitos metálicos. Nas reações de oxidação pode-se usar: permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, gás hipocloreto ou cloreto. Reações de neutralização são usadas para ajustar o pH. Reações de redução podem ser usadas com a adição de: metais alcalinos (sódio, dióxido de enxofre, sais de enxofre, e sulfato ferroso). Esse tratamento é feito *in situ* pela injeção da substância redutora ou oxidante na área a ser descontaminada. Essas reações podem aumentar a toxicidade de outros metais que estejam no meio e a sua mobilidade também pode ser alterada (Mulligan *et al.*, 2001).
- Muros de tratamento permeáveis – *in situ*, consiste na construção de um muro que reduz a mobilidade de metais em solos e águas contaminados, o material do muro reage com o metal precipitando o mesmo. Vários materiais que podem reagir com o metal têm sido estudados, como por exemplo, um muro construído de pedra calcária que reage com o chumbo precipitando-o (Mulligan *et al.*, 2001).
- Eletrocinética – *in situ* ou *ex situ*, o método consiste em se passar uma corrente elétrica de baixa intensidade entre um catodo e um anodo introduzidos no solo a ser descontaminado. O gradiente elétrico inicia um movimento por eletromigração (movimento de carga química), eletro-osmose (movimento do fluído), eletroforese (movimento pela carga da partícula), eletrólise (reação química combinada a um campo elétrico). Uma solução padrão é usada para manter o pH dos eletrodos. Rochas, grandes objetos metálicos, fundações e outros obstáculos podem interferir no processo. Este processo é efetivo em solos de argila com baixa permeabilidade. Na Europa esta tecnologia é utilizada para Cd, Zn, Cu, Pb, Ar, Cr, e Ni. Este é um método promissor para limpar áreas profundas moderadamente contaminadas com argilas (Mulligan *et al.*, 2001).

- Jateamento de água no solo – o jateamento pode ser realizado com ou sem aditivos para solubilizar os contaminantes do solo. Os aditivos utilizados tem que ser mais estudados, como no caso do ácido etileno-diaminotetra-acético (EDTA). Solos com alta permeabilidade resultam em melhores resultados. Esta técnica de remediação é mais efetiva para solos homogêneos, permeáveis, de areia e silte (Mulligan *et al.*, 2001).
- Dragagem – é uma técnica utilizada para a abertura e manutenção de canais e portos e para o saneamento de corpos de água contaminados. Muito utilizada na Lagoa Rodrigo de Freitas para limpeza e desassoreamento do canal do Jardim de Alah (SERLA, 2005).

As dragagens podem ser de águas costeiras ou águas interiores. A descrição será relacionada às águas interiores por serem enfocadas no presente trabalho. As dragagens de águas interiores podem ocorrer para manutenção (servem para desassorear canais e aumentar a lâmina de água de corpos hídricos que são constantemente assoreados) ou para controle ambiental (servem para remover material contaminado, recuperando assim o meio ambiente) (Semads, 2002). Antes de ser dragada, a área precisa passar por estudos bióticos, geomorfológicos, de contaminação, dentre outros. As amostras para estudo deverão ser coletadas em no mínimo 3 estações (volume dragado de até 25000 m³), aumentando de acordo com o volume a ser dragado, conforme estabelecido na London Convention (1972).

A dragagem pode gerar impactos ambientais tais como: alterações morfológicas dos corpos d'água, danos à comunidade bentônica, aumento da turbidez na massa d'água e contaminação do lençol freático por disposição de material dragado de forma inadequada (Semads, 2002).

2.3.3. Projetos de tratamento das Lagoas do Estado do Rio de Janeiro

No Estado do Rio de Janeiro o órgão responsável pela gestão dos recursos hídricos é a Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas (SERLA), que possui vários projetos de tratamento de lagoas e rios. Visando uma melhora na gestão destes recursos hídricos, a SERLA criou vários conselhos e comitês para tratar dos problemas referentes a cada sistema estuarino, criando em 24 de maio de 2004 através do decreto 35.487, um “Conselho Consultivo de Gestão da Bacia Hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas”, que trata especificamente dos problemas relacionados à Lagoa Rodrigo de Freitas. Este conselho é formado por representantes de órgãos governamentais, não governamentais e por qualquer cidadão que queira contribuir com a melhoria da Lagoa (SERLA, 2005).

A SERLA possui vários projetos ligados ao tratamento dos sistemas estuarinos. Alguns deles são permanentes, como por exemplo a dragagem e o desassoreamento da Lagoa Rodrigo de Freitas, e outros são projetos em andamento como o Projeto Lagoamar e o Projeto Ecobarreira, descritos a seguir:

- a) **Projeto Lagoamar** – visa a revitalização do complexo lagunar de Jacarepaguá com a reativação da antiga ligação da lagoa com o mar (através do Canal de Sernambetiba, na Praia da Macumba, Recreio dos Bandeirantes) e com a dragagem da entrada do canal, que se encontra totalmente assoreada. No canal será construído um molhe (enrocamento de pedras) para captação das águas. Também serão desassoreados todos os canais e rios que interligam o Sistema Lagunar de Jacarepaguá ao Canal de Sernambetiba, como o Canal das Taxas, o Rio Marinho, o Canal do Cortado e o Canal do Portelo (SERLA, 2005).
- b) **Projeto Ecobarreira** – controle do lixo flutuante lançado nos corpos hídricos. Redes coletoras são colocadas em pontos importantes de rios e lagoas e o material recolhido é reciclado em cooperativas (SERLA, 2005).

2.3.4. Fitorremediação de metais pesados por macrófitas aquáticas

A fitorremediação é considerada uma forma de limpeza dos solos, águas e sedimentos efetiva e de baixo custo para áreas moderadamente contaminadas (Weis & Weis, 2003).

A inspiração para o desenvolvimento da fitoextração veio da descoberta de uma variedade de plantas selvagens endêmicas em solos mineralizados, com concentrações altas de metais nas suas folhagens (Raskin *et al.*, 1997). As plantas acumuladoras de metais são naturalmente capazes de acumular Ni, Zn, Cd, As, ou Se em seus tecidos sem desenvolver qualquer sintoma de toxicidade. A concentração desses elementos na biomassa seca da folha, pode normalmente ser até 100 vezes maior do que as concentrações no solo (Krämer, 2005).

Acredita-se que a captura de Cd, dentre outros metais, pela planta pode ser facilitada por microorganismos encontrados na rizosfera, ou por substâncias secretadas pela própria planta (Raskin *et al.*, 1997; Meagher, 2000). Alguns processos biológicos importantes para a captura do Cd são: absorção intracelular, deposição vacuolar e translocação para as raízes. Alguns estudos mostram que plantas estressadas translocam parte do metal acumulado nas raízes para o resto da planta, como é o caso da alfafa, que translocou 26% do metal da raiz para os brotos (Raskin *et al.*, 1997; Peralta-Videa *et al.*, 2004).

2.3.4.1. Formas de complexação e transporte do cádmio através da planta

Existem complexos que podem ser formados com o Cd fazendo com que o mesmo não se torne tóxico para a planta. O transporte de metais é explicado a partir do sistema fisiológico molecular da planta. Alguns tipos de transportes estudados são os realizados por proteínas transportadoras; por enzimas; e por complexação de metais. Estes serão descritos a seguir (Meagher, 2000):

♦ **Proteínas transportadoras de zinco (ZIP)** - elas capturam Zn e Fe e metais tóxicos (Cd) carregando-os através da membrana plasmática dentro das raízes e/ou através da membrana tonoplástica, dentro dos vacúolos. São inibidas por Mn, Co, Cd e/ou Cu o que indica que elas podem transportar esses metais bem como os nutrientes.

♦ **Proteínas transportadoras de ferro (ITR1)** - elas podem ser ativadas de várias formas diferentes e eficientemente transportar Cd e Zn.

♦ **Transporte via bomba GCP (bomba de glutathione conjugada ao S)** – pode ocorrer de duas formas. Na primeira as fitoquelatinas (que são peptídeos sintetizados não ribossomais com a estrutura $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{X}$, no caso específico $n = 3$ e $\text{X} = \text{Gly}$) formam complexos tetrahédricos com metais, como o Cd, aumentando a sua tolerância. Essas estruturas podem ajudar no transporte e na captura desses metais nos vacúolos, via a bomba GCP. Na segunda forma, os metais tóxicos podem ser complexados com glutathiones e então bombeados pela GCP dentro dos vacúolos ou fora das raízes.

♦ **A expressão da enzima ArsC** – esta enzima reduz o arsenato para arsenito em plantas (*Arabidopsis thaliana*), também aumenta a tolerância e a acumulação de Cd (Krämer, 2005).

♦ **A super expressão do fator YCF1 de leveduras** - na *Arabidopsis thaliana* é capaz de transportar o complexo contendo Cd para dentro dos vacúolos de leveduras e células de plantas (Krämer, 2005).

♦ **A super expressão da proteína transportadora de metais pesados HMA4** - na *Arabidopsis thaliana* torna a planta mais tolerante ao Cd que as plantas selvagens, mas acumula menos Cd nas suas folhas (Krämer, 2005).

As metalotioninas (MTs) e as fitoquelatinas (PCs) formam complexos com os íons metálicos tóxicos e possuem o mais notável mecanismo de sequestro de metais, podendo proteger as plantas dos efeitos tóxicos dos metais e ajudar na sua acumulação (Meagher, 2000).

Plantas tratadas com Cd capturaram significativamente mais Ca, K, Mg e P que o controle sem Cd e do que as plantas tratadas com Cu ou Zn. A solubilidade e o transporte de alguns metais para as raízes aumenta em solos acidificados (Meagher, 2000; Peralta-Videa *et al.*, 2004).

Em locais com deficiência de nutrientes metálicos as plantas podem secretar ácidos quelantes metálicos (como o mugênico e o avênico) que aumentam a biodisponibilidade dos metais que estão ligados firmemente ao solo, carregando-os para dentro das plantas. Quelantes sintéticos podem reproduzir esses efeitos. Esses ácidos orgânicos podem ter a sua secreção aumentada por meio de mutações genéticas. Algumas mutações genéticas aumentam o transporte de metais tóxicos para a planta, como por exemplo, na *Arabidopsis thaliana* um erro no gen responsável pela produção do FRO2 (redutase quelato férrica), aumenta a atividade do ZIP (Meagher, 2000).

2.3.4.2. Exemplos de remediação de cádmio por plantas aquáticas e plantas de solo

As plantas descritas a seguir foram estudadas por outros autores e serão utilizadas para comparar a quantidade de Cd absorvido pela *R. maritima* em relação à quantidade de Cd absorvido pelas outras plantas.

2.3.4.2.1. Plantas de solo

A *Brassica juncea*, conhecida como mostarda da Índia, é uma planta herbácea, perene, da família Cruciferae, sendo uma boa acumuladora de Cd. Estudos mostraram a acumulação de Cd em diversos órgãos da planta, ligado a diferentes elementos (Raskin *et al.*, 1997).

1. Raiz – o Cd se apresenta como um complexo de CdS_4 .
2. Xilema – o Cd aparece predominantemente ligado ao oxigênio ou ao nitrogênio
3. Folhas – Cd se acumula preferencialmente nas tricomas (responsáveis pelo crescimento de pêlos em vegetais).

Medicago sativa - conhecida como alfafa, pertence a família Leguminosae. Foram realizados estudos que mostram a importância de se contaminar a planta em várias fases do seu crescimento, já que em algumas espécies como no caso da alfafa, a intoxicação de Cd na planta nos dias 4, 8 e 12 são letais. Vindo a planta a apresentar tolerância ao Cd 20 dias após a sua germinação. Nesse caso o sal de Cd usado foi o $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ e as plantas tratadas com Cd acumularam 4650 mg de Cd/kg de raiz seca e 1200 mg de Cd/kg de broto seco (Peralta-Videa *et al.*, 2004).

Armeria maritima – são plantas superiores, espécie herbácea perene, com ervas que nascem em tufos e pertence a família Plumbaginaceae. Esta espécie teve um acúmulo de Cd maior nas raízes, 49 mg de Cd/kg de raiz, seguida do caule < 20mg de Cd/kg de caule, e o local que menos acumulou Cd foram as folhas < 10mg de Cd/kg de folha. Foram realizadas escavações do solo em três profundidades: 0-5 cm, 5-10 cm e 10-20 cm, sendo os primeiros cinco cm de solo os mais contaminados. O solo foi coletado em três áreas contaminadas com Cd na França, com concentração média das profundidades de 83mg de Cd/kg de solo na área um; 56 mg de Cd/kg de solo na área dois e de 37 mg de Cd/kg de solo na área três (Dahmani-Muller & Balabane, 2000).

Cardaminopsis halleri – é da família Brassicaceae. Esta espécie teve um acúmulo de Cd maior nas folhas 281mg de Cd/kg de folha, seguido da raiz com um acúmulo de Cd aproximado de 90 mg de Cd/kg de raiz, e o local que menos acumulou Cd foi o caule acumulando aproximadamente 40 mg de Cd/kg de caule. Foram realizadas escavações do solo em três profundidades: 0-5 cm, 5-10 cm e 10-20 cm, sendo os primeiros cinco cm de solo os mais contaminados. O solo foi coletado em três áreas contaminadas com Cd na França com concentração média das profundidades de 83mg de Cd/kg de solo na área um; 56 mg de Cd/kg de solo na área dois e de 37 mg de Cd/kg de solo na área três (Dahmani-Muller & Balabane, 2000).

Agrostis tenuis – é da família das Poaceae. Esta espécie teve um acúmulo de Cd maior nas raízes 37 mg de Cd/kg de raiz, com um acúmulo no caule e nas folhas menor que 20 mg de Cd/kg de caule e folhas respectivamente. Foram realizadas escavações do solo em três profundidades: 0-5 cm, 5-10 cm e 10-20 cm, sendo os primeiros cinco cm de solo os mais contaminados. O solo foi coletado em três áreas contaminadas com Cd na França com concentração média das profundidades de 83mg de Cd/kg de solo na área um; 56 mg de Cd/kg de solo na área dois e de 37 mg de Cd/kg de solo na área três (Dahmani-Muller & Balabane, 2000).

2.3.4.2.2. Plantas aquáticas

Cardwell *et al.* (2002) estudou 13 espécies de macrófitas aquáticas do sudeste de Queensland na Austrália, ao longo de seis áreas diferentes. Dentre as espécies coletadas as mais comuns foram a *Typha* e a *Persicaria*, das quais obteve-se a concentração média de Cd encontrada em cada região da planta: raiz 25,3 mg de Cd/kg, caule 5 mg de Cd/kg e folha 4,8 mg de Cd/kg. Na Tabela 8 abaixo, observam-se os resultados da concentração de Cd nas raízes e folhas das macrófitas que mais absorveram Cd, no estudo citado.

Tabela 8 - Plantas que tiveram as maiores concentrações de Cd nas raízes e folhas

Região da planta	Área de coleta	Espécie	Concentração (mg de Cd/kg)
Raiz	1	<i>Persicaria lapathifolium</i>	34,2 – 52,4
	4	<i>Myriophyllum aquaticum</i>	65
	5	<i>Nymphoides germinata</i>	36,7 – 38,3
	5	<i>Persicaria subsessilis</i>	89 - 233
	5	<i>Schoenoplectus validus</i>	47,1 – 67,9
Folha	4	<i>Myriophyllum aquaticum</i>	15 – 16,4
	5	<i>Nymphoides germinata</i>	19,9 – 25,5
	6	<i>Potamogeton javanicus</i>	12 – 13,4

Arabidopsis thaliana - segundo Ager *et al.* (2003), o Cd se acumula preferencialmente na região central da nervura das folhas da espécie intoxicada com Cd e cultivada por duas semanas, o que vem a confirmar os estudos realizados por outros autores.

Cymodocea nodosa – segundo Sanchiz *et al.* (2000) esta macrófita aquática é uma das encontradas ao longo do Mediterrâneo na costa da Espanha, aonde foram estabelecidas 17 estações de coleta. A espécie foi encontrada em 11 estações com uma contaminação média do sedimento de 0,000016mg de Cd/kg de sedimento. A quantidade média encontrada nas raízes foi de 0,00004 mg de Cd/kg de raiz e nas folhas de 0,00006 mg de Cd/kg de folha.

Eichhornia crassipes – conhecida como jacinto, é uma planta aquática flutuante, muito boa acumuladora de Cd, chegando a acumular até seis gramas de Cd por kg de peso seco da planta, quando são adicionados dez miligramas de Cd por litro de água (Qian *et al.*, 1999). Estudos realizados por Maine *et al.* (2001) com duplicatas de cada planta mostraram que quando o jacinto foi intoxicado com um miligrama de solução aquosa de $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ por litro de água, ao final de 21 dias a concentração média final de Cd na planta foi de 0,00076mg de Cd/kg de planta.

Hydromistia stolonifera – remediou 0,00083 mg de Cd por kg de planta à temperaturas baixas (10-15°C), sendo realizadas duplicatas de cada planta. Não é uma boa planta remediadora de Cd, pois remediou uma quantidade de Cd muito baixa e apresentou necrose nos tecidos ao longo dos 21 dias de intoxicação. A concentração da solução aquosa contendo Cd foi de um miligrama de $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ por litro de água (Maine *et al.*, 2001).

Lemna minor – conhecida como “duckweed”, é uma planta aquática flutuante, muito boa acumuladora de Cd, chegando a acumular até 13g de Cd por kg de peso seco quando são adicionados 10mg de Cd /l de água (Qian *et al.*, 1999).

Myriophyllum brasiliense – segundo Qian *et al.* (1999) foi a espécie que mais acumulou Cd nas raízes. Os estudos foram realizados com seis plantas aquáticas com três replicatas de cada planta. Foram adicionados um miligrama de Cd por litro de meio hidropônico e analisados após dez dias. O Cd utilizado foi $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e o seu acúmulo nas raízes foi de 1426 mg de Cd por kg de raiz.

Pistia stratiotes – segundo Maine *et al.* (2001), de todas as espécies estudadas por ele, foi a que apresentou o melhor desempenho, sendo escolhida para estudos mais detalhados sobre fitorremediação. Foram feitas duplicatas de cada planta. A concentração média final de Cd ao longo dos 21 dias de contaminação com um miligrama de $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ por litro de água foi de 0,00078mg de Cd/kg de planta.

Polygonum hydropiperoides – é uma ótima remediadora pois teve a segunda maior concentração de metais para: As, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, e Se. Os estudos foram realizados com seis plantas aquáticas, com três replicatas de cada planta. Foram adicionados um miligrama de solução aquosa de $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ por litro de meio hidropônico e analisados após dez dias. O acúmulo de Cd nas raízes foi de 1300 mg de Cd por kg de raiz e nos brotos de 90 mg de Cd por kg de broto (Qian *et al.*, 1999).

Posidonia oceanica - segundo Sanchiz *et al.* (2000), é uma das macrófitas que ocorreu ao longo do Mediterrâneo na costa da Espanha, aonde foram estabelecidas 17 estações de coleta. A espécie foi encontrada em dez estações com uma contaminação média de Cd no sedimento de 0,000014mg de Cd/kg de sedimento. A quantidade média de Cd encontrada nas raízes foi de 0,00014 mg de Cd/kg de raiz e nas folhas foi de 0,0006 mg de Cd/kg de folha. A região de El Portús (Espanha) foi a que teve os resultados mais significativos de acúmulo de Cd para a *Posidonia oceanica*, apresentando 0,0025mg de Cd/kg de planta, a quantidade de Cd no solo de El Portús foi de 0,00001mg de Cd/kg de solo.

Potamogeton pectinatus - segundo Lewander *et al.* (1996) estudos no rio Przemsza, ao sul da Polônia, contaminado com Cd, mostraram a capacidade de remediação de Cd por parte da planta que acumulou nos brotos 0,00067mg de Cd/kg de broto e na raiz 0,0021mg de Cd/kg de raiz. Os níveis de contaminação com Cd no solo do rio Przemsza foram de 0,0154mg de Cd/kg de solo.

Ruppia cirrhosa - segundo Sanchiz *et al.* (2000), é uma das macrófitas aquáticas encontradas ao longo do Mediterrâneo na costa da Espanha, aonde foram estabelecidas 17 estações de coleta. A espécie foi encontrada em três das estações que tinham uma contaminação média com Cd no sedimento de 0,00003 mg de Cd/kg de sedimento. A quantidade média de Cd encontrada nas raízes foi de 0,00012 mg de Cd /kg de raiz, nas folhas foi de 0,00009 mg de Cd/kg de folha e nos brotos foi de 0,00006 mg de Cd /kg de broto.

Salvinia herzogii – a concentração média final ao longo dos 21 dias de contaminação com um miligrama de CdSO₄.8H₂O por litro de água foi de 0,0008 mg de Cd/kg de planta. Todos os testes foram realizados em duplicata (Maine *et al.*, 2001).

Wedelia trilobata – segundo Qian *et al.* (1999) foi a espécie que mais acumulou Cd nos brotos. Os estudos foram realizados com seis plantas aquáticas sendo realizadas três replicatas de cada planta, foram adicionados um miligrama de CdSO₄.8H₂O por litro de meio hidropônico e analisados depois de dez dias. O acúmulo de Cd nos brotos foi de 148 mg de Cd por kg de broto.

Zostera noltii - segundo Sanchiz *et al.* (2000), é uma das macrófitas encontradas ao longo do Mediterrâneo na costa da Espanha, aonde foram estabelecidas 17 estações de coleta. A espécie foi encontrada em três estações com uma contaminação média de Cd no sedimento de 0,00001mg de Cd/kg de sedimento. A quantidade média de Cd encontrada nas raízes foi de 0,0002 mg de Cd /kg de raiz e nas folhas de 0,00001 mg de Cd/kg de folha.

2.4. Macrófitas aquáticas

A escolha da planta a ser utilizada na técnica de fitorremediação foi realizada a partir da capacidade de adaptação da mesma ao meio. O grupo de plantas que melhor se adapta tanto ao meio aquático quanto ao terrestre é a das macrófitas aquáticas. Elas foram classificadas dessa forma por poderem permanecer tanto fora da água quanto dentro da água, habitando desde brejos até ambientes aquáticos, sendo que uma das primeiras menções ao termo macrófitas aquáticas foi proposta por Weaner & Clements em 1938. Algumas características evolutivas de vegetais terrestres que ainda permanecem nas macrófitas são a presença de cutícula e de estômatos. Estas plantas possuem grande amplitude ecológica, fazendo parte desta comunidade diversos grupos taxonômicos, dentre eles as Angiospermas com representantes de 42 famílias de Dicotiledôneas e 30 de Monocotiledôneas; as Briófitas com 17 famílias e as Pteridófitas com 6 famílias (Esteves, 1988; Murphy *et al.*, 2003).

As macrófitas aquáticas são classificadas segundo Esteves (1988) quanto ao seu biótipo, que é denominado genericamente de grupo ecológico. Estes grupos podem ser classificados como:

- a) **Macrófitas aquáticas emersas** – plantas enraizadas no sedimento e com folhas fora d'água. Alguns exemplos: *Typha*, *Ponteferia*, *Echinodorus*, *Eleocharis*.

- b) **Macrófitas aquáticas com folhas flutuantes** – plantas enraizadas no sedimento e com folhas flutuando na superfície da água. Exemplos: *Nymphaea*, *Vitoria* e *Nymphoides*.
- c) **Macrófitas aquáticas submersas enraizadas** – plantas enraizadas no sedimento, que crescem totalmente submersas na água. Podem crescer, via de regra, até 11 m de profundidade, dependendo da disponibilidade de luz. A maioria tem seus órgãos reprodutivos flutuando na superfície ou aéreos. Exemplos: *Myriophyllum*, *Elodea*, *Egeria*, *Hydrilla*, *Vallisneria*, *Mayaca*, *Ruppia* e a maioria das espécies do gênero *Potamogeton*.
- d) **Macrófitas aquáticas submersas livres** – são plantas que têm rizóides pouco desenvolvidos e que permanecem flutuando submergidas nas águas em locais de pouca turbulência. Geralmente ficam presas aos pecíolos e talos das macrófitas aquáticas de folhas flutuantes e nos caules das macrófitas emersas. Durante o período reprodutivo emitem flores emersas (exceção da *Ceratophyllum*). Exemplos: *Utricularia* e *Ceratophyllum*.
- e) **Macrófitas aquáticas flutuantes** – são aquelas que flutuam na superfície da água. Geralmente seu desenvolvimento máximo ocorre em locais protegidos pelo vento. Neste grupo, destacam-se *Eichhornia crassipes*, *Salvinia*, *Pistia*, *Lemna* e *Azolla*.

Existem algumas adaptações presentes nas macrófitas aquáticas como o aumento dos tecidos (responsáveis pela captura de gases) e o aumento na capacidade de transpiração (que podem facilitar a entrada de metais pesados na planta pelas folhas) (Esteves, 1988).

Uma das formas de absorção de metais pelas folhas ocorre com partículas muito pequenas $< 10 \mu\text{m}$, que entram na folha através da respiração, pelos estômatos (Polette *et al.*, 2000; Krämer, 2005).

As angiospermas submersas e macroalgas podem ativar o transporte de sódio, potássio e íons clorídricos para dentro de canais associados com plasmalemas invaginados contendo várias mitocôndrias. Eles também podem ativar a exclusão de sais com mecanismos de transporte de íons que requerem ATP (molécula de trifosfato de adenosina). Essa permuta de íons permite manter estável os potenciais de membrana (Esteves, 1988; Murphy *et al.*, 2003). Todos esses mecanismos e adaptações facilitam a captura de metais pesados pelas macrófitas, o que as tornam ótimas plantas para fitorremediação.

Uma macrófita aquática bastante utilizada em estudos de fitorremediação é a *Typha*, que é uma macrófita emersa mais frequentemente encontrada paralela à margem. Mas segundo Esteves (1988), dada a rápida complexação de metais à matéria orgânica e sua posterior precipitação, em forma particulada, é de se esperar que as macrófitas enraizadas no sedimento sejam mais eficazes na eliminação de metais do que as flutuantes. Este é um dos motivos que nos levou a escolher a *R. maritima* como agente remediador de Cd.

2.5. Taxonomia de *Ruppia maritima* L.

A taxonomia é de extrema importância, pois é a ciência que trata da nomenclatura correta de todos os organismos (Heywood, 2001). A espécie estudada é uma Angiospermae da Classe Monocotyledoneae subordinada a Ordem Alismatales (Judd *et al.*, 1999). Segundo os autores, a mesma tem sido considerada como pertencente a Ordens e Famílias diferentes como Zannichelliaceae (Small, 1933), Zoosteraceae (Fernald, 1950), Najadaceae (Steyermark, 1963), Potamogetonaceae (Thorne, 1992) e mais recentemente como Ruppiaceae (Cronquist, 1981; Judd *et al.*, 1999; Haynes, 2000). Neste trabalho segue-se o conceito de Judd *et al.* (1999) por ser mais atual e levar em conta a filogenia do grupo.

O Gênero *Ruppia* consiste de cerca de dez espécies de ampla distribuição. No Brasil ocorre apenas a espécie *Ruppia maritima* L. que é cosmopolita e habita vários ambientes aquáticos sendo tolerante a altas salinidades (Bonis *et al.*, 1993; Heywood, 2001; Morgan & Holmes, 2004;).

A *R. maritima*, denominada popularmente como grama-do-mar, possui folhas lineares reticuladas, duas flores dispostas em espigas andróginas com dois estames e quatro carpelos. Seu fruto é drupáceo e longamente pedicelado, suas sementes possuem testa fina. Suas flores crescem aos pares em um pedúnculo comum mas são acentuadamente protândricas. Essas flores ficam situadas no sistema de uma bainha foliar, semelhante a uma espata. Sendo em um primeiro estágio tipicamente masculinas e extremamente curtas, mal saindo da bainha que as envolve, os grãos de pólen da antera madura são liberados na água. Depois que o pólen foi descarregado, a inflorescência funciona como um par de flores femininas, o pedúnculo se alonga e os carpelos estipitados são levados à superfície da água, onde os estigmas entram em contato com os grãos de pólen levados a eles pela correnteza e pelo vento. Depois de fecundados os pedúnculos se retraem e a formação do futo se dá sob a água, como a sua dispersão. A *R. maritima* possui algumas adaptações que dificultam a sua sobrevivência fora da água, por exemplo a epiderme foi reduzida (Barroso, 1974; Esteves, 1988; Murphy, 2003).

Segundo diversos autores esta espécie pode sobreviver a solos pobres em nutrientes (nitrogênio e fósforo), e a grandes variações de salinidade. O problema de se aumentar muito a salinidade é que a planta diminui a sua capacidade fotossintética. Esse aumento requer um alto custo energético se o estresse ao qual a planta foi exposta não for reduzido (Lin & Xun, 2002; Murphy, 2003).

A *Ruppia maritima* pode remediar solos e águas contaminados através de suas raízes e folhas, acumulando os metais preferencialmente na folhas. Já outras plantas, como a mostarda, absorvem metais pesados pela raiz, acumulando esses metais preferencialmente na raiz, seguida das folhas e do caule respectivamente (Dahlgren & Clifford, 1987 ; Raskin *et al.*, 1997; Judd *et al.*, 1999; Ager *et al.*, 2003; Peralta-Videa *et al.*, 2004; Sridhar *et al.*, 2005).