

Ana Christina Gomes Guilherme

**Acumulação de Cádmio pela *Ruppia*
maritima Linnaeus em Ensaio de
Fitorremediação**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS MATERIAIS E
METALURGIA**

Programa de Mestrado em Engenharia Metalúrgica
do Departamento de Ciência dos Materiais e
Metalurgia

Rio de Janeiro, setembro de 2005



Ana Christina Gomes Guilherme

**Acumulação de Cádmio pela *Ruppia maritima* Linnaeus
em Ensaios de Fitorremediação**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Roberto José de Carvalho
Co-orientadores: Regina Helena Potsch Andreatta
Reinaldo Campos Calixto

Rio de Janeiro, setembro de 2005



Ana Christina Gomes Guilherme

Acumulação de Cádmio pela *Ruppia maritima* Linnaeus em Ensaio de Fitorremediação

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Roberto José Carvalho

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. Regina Helena Potsch Andreata

Co-orientadora

Universidade Santa Úrsula - USU

Prof. Raul Almeida Nunes

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. Rachel Bardy Prado

Embrapa – Solos

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de setembro de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Ana Christina Gomes Guilherme

Bacharel e licenciada em Ciências Biológicas pela Universidade Santa Ursula, Rio de Janeiro.

Ficha Catalográfica

Guilherme, Ana Christina Gomes

Acumulação de cádmio pela *Ruppia marítima* Linnaeus em ensaios de fitorremediação / Ana Christina Gomes Guilherme ; orientador: Roberto José Carvalho ; co-orientadores: Regina Helena Potsch Andreato, Reinaldo Campos Calixto. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

109 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas

1. Ciência dos materiais e metalurgia – Teses. 2. Fitorremediação. 3. Cádmio. 4. Sedimentos. 5. Águas. 6. *Ruppia marítima*. 7. Macrófita aquática. I. Carvalho, Roberto José. II. Andreato, Regina Helena Potsch. III. Calixto, Reinaldo Campos. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. V. Título.

CDD: 669

Dedico este trabalho de todo o meu coração:

A Deus, porque sem ele nada seria possível.

Ao meu marido Antonio Mendes Dutra por me incentivar a fazer o mestrado, por estar do meu lado nos meus momentos difíceis, por me ajudar nas tarefas de casa, por levar o meu café na cama e por me amar.

Ao meu filho Sheine G.G.Dutra por ter que entender ainda tão novo que a minha atenção por dois anos estava voltada quase que inteiramente para as aulas, os experimentos e o computador. Por ser um filho maravilhoso, amoroso e independente.

Aos meus Pais Israel G. Santos e Ana Maria G.Guilherme por me ajudarem e me ampararem em todos os momentos.

A minha sogra, Alair M. Dutra, por me ouvir, me compreender, me aturar e ser a minha professora de português, lendo e corrigindo os meus trabalhos e a minha dissertação.

Mãe só se tem uma, mas algumas pessoas são tão amorosas e atenciosas comigo que também poderiam ser chamadas de mãe: A minha Avó Nancy S. Gomes; a minha Tia Franquelina Weydt; a minha Irmã Lili Cútalo e a minha Sogra Alair Dutra.

A minha família, meus tios, meu primo, meus sobrinhos, minha cunhada e ao meu sogro pelo apoio, carinho e compreensão.

Aos meus amigos, Tuna, Vini, Marcelo Queiroz e Tati por estarem presentes e levantarem a minha moral quando eu precisei.

Aos meus novos amigos, feitos na PUC, por estarem presentes e atuantes como um amigo tem que estar.

Aos meus inimigos, pois se não fosse por eles tentando me derrubar e me considerando incapaz, eu não teria tanta disposição de mostrar o quanto sou capaz.

Agradeço principalmente A DEUS, ao meu marido e ao meu filho, por serem meus amigos, minha família e minha vida.

Agradecimentos

A Deus por me ajudar a chegar aonde estou, me amparar e me acalmar quando eu precisei.

Ao meu orientador Roberto Carvalho, por acreditar em mim e por ser extremamente paciente e compreensivo em meus momentos de crise. Sem ele eu não estaria apresentando este trabalho.

A minha Co-Orientadora Regina Andreata por estar sempre presente e participativa nas tomadas de decisões e por disponibilizar toda a infra-estrutura da USU.

Ao meu Co-Orientador Reinaldo Calixto pela atenção, ajuda e participação na hora em que mais precisei, disponibilizando não só material, técnicos e o laboratório para análise como o seu tempo.

A todos do Departamento de Engenharia Metalúrgica que de alguma forma ajudaram na concretização da dissertação. Aos meus professores por tudo que me ensinaram em especial ao Prof. Raul Nunes pelo apoio e pela disponibilização do seu laboratório e a secretária da Pós-Graduação Lusinete por ser mais do que uma secretária, se tornando para mim uma amiga e conselheira.

Ao Prof. Andreata da USU, pela atenção dispensada na elaboração do histórico da Lagoa Rodrigo de Freitas, nas coletas (me colocando como parte da equipe) e na obtenção e manutenção dos aquários. A equipe do prof. Andreata por me ajudar a coletar o material. Aos funcionários da montagem da USU, por me ajudarem na montagem dos aquários e na herborização das plantas, me fornecendo todo o material necessário. Aos alunos da professora Regina Andreata, principalmente ao Carlos Henrique pelo aquário e pelas informações sobre a *Ruppia maritima*.

Ao Técnico Rodrigo Gonçalves e ao André Vechi, responsáveis pelo departamento de Química da PUC-Rio, pela atenção e pela ajuda no processamento e na análise do meu material no espectrofotômetro.

Aos meus amigos da PUC pela atenção nas horas em que precisei e pelo material que me emprestaram, sem o qual a planta nunca seria contaminada. Agradeço principalmente aos meus melhores amigos: Belenia, Gabriela, Eduardo, Ana Elisa, Tatiana, Marcelo, Ediney, Joedy e Ysrael.

A Gabriela por também me emprestar a sua dissertação para que servisse de base para a minha.

Aos órgãos governamentais responsáveis pelo meio ambiente, como: Feema, SERLA e IBAMA, que mantém o controle, a fiscalização e a legislação ambiental atualizados e disponíveis aos cidadãos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro dispensado durante todo o curso de mestrado.

Resumo

Dutra-Guilherme A.C.G.. **Acumulação de Cádmio pela *Ruppia maritima* Linnaeus em Ensaio de Fitorremediação.** Rio de Janeiro, 2005. 109p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nos últimos anos tem ocorrido um crescimento na extração e no beneficiamento de metais pesados ocasionando um aumento de rejeitos tóxicos na natureza, abrindo-se assim, a oportunidade para a pesquisa de técnicas de remediação de solos e águas, menos agressivas ao meio ambiente e com custos baixos. A fitorremediação é uma técnica de tratamento de solos, águas e sedimentos contaminados que promove o recapeamento de áreas devastadas e não altera o ecossistema, utilizando plantas como agentes remediadores. Entre as vantagens da fitorremediação, citam-se o custo reduzido e o baixo risco de dano ambiental ao solo, contrariamente a alguns processos de remediação física, química e da biorremediação. A técnica de fitorremediação consiste em se plantar e cultivar no local a ser tratado uma planta capaz de absorver o contaminante. O objetivo do trabalho foi estudar a capacidade de hiperacumulação de cádmio pela *Ruppia maritima* L., que é uma macrófita aquática enraizada e semi-cosmopolita encontrada em ambientes contaminados e possui uma capacidade adaptativa muito boa. A capacidade de fitorremediação da espécie, juntamente com a sua flora e fauna associadas, foi estudada utilizando-se soluções de cloreto de cádmio. A partir dos experimentos realizados concluímos que a *Ruppia maritima* possui uma capacidade muito boa de remediação de águas e sedimentos contaminados e de adaptação às condições adversas.

Palavras-chave

Fitorremediação; cádmio; sedimentos; águas; *Ruppia maritima*; macrófita aquática

Abstract

Dutra-Guilherme A.C.G.. **Acumulação de Cádmio pela *Ruppia maritima* Linnaeus em Ensaio de Fitorremediação.** Rio de Janeiro, 2005. 109p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the last years a growth has occurred in the extraction and refining of heavy metals causing an increase in the accumulation of wastes that are toxic to nature, thus opening up the opportunity for research in new soil and wastewaters remediation technics that are less aggressive to the environment and have lower costs. The established technics have not been developed with the preservation of the environment to be decontaminated in mind, nevertheless the current awareness in preserving the environmental balance acts as an incentive to the study of ecologically correct technologies. Phytoremediation is a technic for treatment of contaminated soil and wastewaters that promotes reforestation of devastated areas and does not modify the ecosystem, using plants as remediating agents. Amongst the cited advantages of phytoremediation are its low cost and risk of environmental damage to the soil, as opposed to certain physical and chemical remediation, and bioremediation processes. The phytoremediation technology consists of planting and cultivating on location a plant that is capable of absorbing the contaminating agent. The aim of this work was to study the cadmium hiperaccumulation capacity through the *Ruppia maritima* L., which is a cosmopolitan rooted aquatic macrophyte found in contaminated environments with a very good adaptation capacity. The phytoremediation capacity of this species, together with its associated flora and fauna, was tested using cadmium chloride solutions. From the developed experiments we concluded that the *Ruppia maritima* possesses a very good capacity for remediating contaminated soils and wastewaters and adapting to adverse conditions.

Keywords

Phytoremediation; soils; wastewaters; cadmium; aquatic macrophytes; *Ruppia maritima*

Sumário

1 . INTRODUÇÃO	17
1.1. Objetivos	20
2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Metais pesados	21
2.1.1. Descrição	21
2.1.2. Fontes de contaminação por metais pesados	21
2.1.3. Danos ao meio ambiente e à saúde	21
2.2. Cádmio	22
2.2.1. Descrição	22
2.2.2. Fontes de contaminação por cádmio	22
2.2.3. Danos ao meio ambiente e à saúde	23
2.2.4. Produção global de cádmio	23
2.2.5. Disponibilidade do cádmio no meio ambiente	24
2.3. Métodos de remoção de metais pesados	25
2.3.1. Sistemas de tratamento dos despejos industriais	28
2.3.2. Tratamentos de águas, sedimentos e solos contaminados <i>in situ</i>	35
2.3.3. Projetos de tratamento das Lagoas do Estado do Rio de Janeiro	40
2.3.4. Fitorremediação de metais pesados por macrófitas aquáticas	41
2.3.4.1. Formas de complexação e transporte do cádmio através da planta	41
2.3.4.2. Exemplos de remediação de cádmio por plantas aquáticas e plantas de solo	43
2.3.4.2.1. Plantas de solo	44
2.3.4.2.2. Plantas aquáticas	45
2.4. Macrófitas aquáticas	49
2.5. Taxonomia de <i>Ruppia maritima</i> L.	51
3 . MATERIAIS E MÉTODOS	53

3.1. Organização dos experimentos	53
3.2. Coleta	54
3.2.1. Localização e caracterização da área de estudo	54
3.2.2. Estações de amostragem neste estudo	55
3.2.3. Amostragem	56
3.2.4. Identificação dos fatores abióticos relevantes	56
3.2.5. Limites de cádmio estabelecidos pela Resolução CONAMA 20	57
3.2.6. Metais pesados na Lagoa Rodrigo de Freitas	61
3.3. Herborização da <i>Ruppia maritima</i>	62
3.4. Estabilização dos aquários	62
3.5. Teste Piloto para se determinar as condições ideais de cultivo da planta e a diluição do cádmio	63
3.6. Cultivo da <i>Ruppia maritima</i> em ambientes com a adição de cloreto de cádmio	65
3.7. Digestão do material para análise química	67
3.7.1. Sedimento	67
3.7.2. Planta	67
3.8. Análises Químicas	68
4 . RESULTADOS & DISCUSSÃO	69
5 . CONCLUSÕES	93
5.1. Perspectivas futuras	95
6 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

Lista de tabelas

Tabela 1 - Produção global de cádmio em toneladas por ano	23
Tabela 2 - Técnicas de descontaminação de efluentes líquidos, eficiência e custo	26
Tabela 3 - Técnicas utilizadas na remoção de metais dos diferentes tipos de efluentes líquidos	27
Tabela 4 - Formas de tratamento de águas de rejeitos antes de serem lançadas nos corpos d'água	29
Tabela 5 - Capacidade de remoção de metais pelo carvão ativado e outros materiais (Benvindo, 2004)	31
Tabela 6 - Exemplos de bioacumulação de metais	33
Tabela 7 - Formas de tratamento de efluentes líquidos <i>in situ</i>	36
Tabela 8 - Plantas que tiveram as maiores concentrações de Cd nas raízes e folhas	46
Tabela 9- Dados abióticos da Lagoa Rodrigo de Freitas	57
Tabela 10 – Relatório anual dos fatores abióticos fornecido pela Feema (2004)	57
Tabela 11 - Limites máximos permitidos por classe para o cádmio Resolução CONAMA 20 (Brasil,1986)	58
Tabela 12 – Limites máximos admitidos de cádmio segundo Resolução CONAMA 357 (Brasil, 2005)	59
Tabela 13 – Classificação das águas brasileiras	60
Tabela 14 - Valor máximo admissível de cádmio lançado no efluente (Brasil,1986)	61
Tabela 15- Concentração de Cádmio no sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas	62
Tabela 16- Condições operacionais do espectrofotômetro para o cádmio	68
Tabela 17 - Resultados do teste piloto em relação aos parâmetros utilizados	70
Tabela 18 - Resultado das diluições de cloreto de cádmio em água milli-q e sedimento	71
Tabela 19 - Peso seco em g do sedimento no 7° e 14 ° dia	72
Tabela 20- Quantidade de água contida na planta no 7° dia de contaminação	73

Tabela 21 - Quantidade de água contida na planta no 14° dia de contaminação	74
Tabela 22 - Quantidade de água contida na raiz, no caule e na folha da <i>Ruppia maritima</i> no 14° dia de contaminação por cádmio	75
Tabela 23 - Concentração de cádmio encontrado na água, no sedimento e na <i>Ruppia maritima</i> no 7° e no 14° dia	77
Tabela 24 - Quantidade de cádmio encontrado no 14° dia em cada órgão da planta em mg de Cd/kg de raiz, de caule e de folha respectivamente	79
Tabela 25 - Valor médio de absorção de cádmio pela <i>Ruppia maritima</i>	79
Tabela 26 - Absorção média de cádmio pela <i>Ruppia maritima</i> e por outras espécies de plantas	87
Tabela 27 - Absorção média de cádmio em diferentes órgãos da <i>Ruppia maritima</i> e de outras espécies de plantas	89
Tabela 28 - Comparação entre algumas tecnologias utilizadas na remediação de solos, águas e sedimentos contaminados com metais pesados	91

Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de especiação do cádmio	24
Figura 2 – Vista aérea da Lagoa Rodrigo de Freitas (Feema, 2004)	55
Figura 3 - Localização das luzes artificiais e distribuição dos vidros	64
Figura 4 - Ambiente de controle no 14º dia	65
Figura 5 - Ambiente intoxicado com cloreto de cádmio no 14º dia	66
Figura 6 - <i>Ruppia maritima</i> com a sua flora e fauna associada, aumento de 5x	69
Figura 7 - Comparação entre o cultivo da <i>Ruppia maritima</i> na água da Lagoa (A) e na água milli-q (B), contaminadas com cádmio	80
Figura 8 - Quantidade de cádmio na água	81
Figura 9– Quantidade de cádmio precipitada no sedimento em mg de Cd/kg de sedimento seco	82
Figura 10 - Quantidade de cádmio absorvido pela planta em mg de Cd/kg de planta seca	83
Figura 11 – Distribuição de cádmio na água, no sedimento e na planta por ambiente	84
Figura 12 – Distribuição de cádmio na água e no sedimento por ambiente	85

Lista de símbolos

Ag -	prata
Ar -	argônio
ArsC -	enzima que reduz o arsenato para arsenito
As -	arsênio
ATP	molécula de trifosfato de adenosina
Au -	ouro
Bi -	bismuto
Cd -	cádmio
CdCl ₂ -	cloreto de cádmio
Cisteína -	Cys, aminoácido que contém um grupo tiol (C ₃ H ₇ NO ₂ S)
Co -	cobalto
Cr -	cromo
Cu -	cobre
EDTA	ácido etileno-diaminotetra-acético
EPA -	Agência de Proteção Ambiental
<i>ex situ</i> -	fora do local
Fe -	ferro
Fitoquelatinas -	são peptídeos sintetizados não ribossomais com a estrutura (γ-Glu-Cys) _n X
FRO2 -	redutase quelato férrica
GCP -	bomba de glutatona conjugada ao S
Glicina -	Gly, aminoácido mais simples (C ₂ H ₅ NO ₂)
Glutamina -	Glu, aminoácido que contém um grupo amina (C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃)
H ₂ O ₂ -	peróxido de hidrogênio
Hg -	mercúrio
HMA4 -	proteína transportadora de metais pesados
HNO ₃ -	ácido nítrico
<i>In situ</i> -	no local
ITR1 -	proteínas transportadoras de ferro
m ³ -	metros cúbicos

Mn -	manganês
Mo -	molibdênio
MTs -	metalotioninas
Ni -	níquel
P.A. -	puro
Pb -	chumbo
PCs -	fitoquelatinas
Sb -	antimônio
Se -	selênio
SERLA -	Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas
Sn -	estanho
t-	toneladas
Ti -	titânio
U -	urânio
V -	vanádio
W -	tungstênio
YCF1 -	fator de leveduras
ZIP -	proteínas transportadoras de zinco
Zn -	zinco
Zr -	zircônio

“Tis well, I’le have thee speake out the rest,
soone. Good my Lord, will you see the Players wel bestow'd.

Do ye heare, let them be well us'd: for they are
the Abstracts and breefe Chronicles of the time. After
your death, you were better have a bad Epitaph, then
their ill report while you lived.”

Hamlet.
The tragedie of HAMLET, Prince of Denmarke,
by William Shakespeare.