

MIRIAM GONÇALVES MARTINS RAMOS

**DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS PESADOS EM
PLANTAS TÍPICAS DOS MANGUES DO RIO CUBATÃO, SP**

Dissertação apresentada à
Universidade Católica de Santos para
obtenção do título de Mestre em
Saúde Coletiva.

Orientador: Professor Doutor Luiz
Paulo Geraldo.

**SANTOS
2005**

Dados Internacionais de Catalogação
Sistema de Bibliotecas da Universidade Católica de Santos
SIBIU

R175d Ramos, Miriam Gonçalves Martins
Determinação dos Teores de Metais Pesados
em Plantas Típicas dos Mangues do Rio Cubatão, SP /
Miriam Gonçalves Martins Ramos – Santos: [s.n.], 2005
41 f.; 30 cm. (Dissertação de Mestrado -
Universidade Católica de Santos, Programa de Mestrado -
em Saúde Coletiva)

I. Ramos, Miriam Gonçalves Martins. II.
Determinação dos Teores de Metais Pesados em Plantas
Típicas dos Mangues do Rio Cubatão, SP

CDU 614(043.3)

UNIVERSIDADE CATÓLICA DE SANTOS
COORDENAÇÃO GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE COLETIVA

COORDENADORA GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA:
Profa. Dra. Ursula Margarida Karsch

COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
SAÚDE COLETIVA:
Prof. Dr. Sérgio Baxter Andreoli

MIRIAM GONÇALVES MARTINS RAMOS

**DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS PESADOS EM
PLANTAS TÍPICAS DOS MANGUES DO RIO CUBATÃO, SP**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Paulo Geraldo

Prof. Dr. Luiz Alberto Amador Pereira

Profa. Dra. Marina Fallone Koskinas

Suplente: Prof. Dr. Domingos Alves

AGRADECIMENTO

Agradeço a elaboração deste trabalho primeiramente a Deus, que preparou tudo da melhor forma; à brilhante orientação do Professor Doutor Luiz Paulo Geraldo que, através de seus valiosos pareceres soube me conduzir, com sucesso, em cada etapa desta pesquisa.

Também foi importante a colaboração da minha filha Paola e da minha cunhada e amiga, Professora Carmen Lúcia Chaves Gonçalves, que dividiram comigo tarefas que, por muitas vezes, estenderam-se pelas madrugadas.

I - RESUMO

Usualmente, a ocorrência de metais pesados em ambientes aquáticos, tais como os mangues, deve-se a processos geoquímicos naturais. Entretanto, a presença destes elementos tem aumentado sensivelmente nos últimos anos em virtude de atividades humanas próximas a estes ecossistemas. Neste trabalho, investigou-se o nível de contaminação por cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco, nos mangues em torno do Rio Cubatão, utilizando como bioindicador a flora da região, especificamente as espécies *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*. As amostras de folhas destas plantas foram coletadas em quatro pontos de amostragem situados em áreas ainda não urbanizadas. Após um tratamento químico adequado dessas amostras, que envolve a lavagem, a secagem, a moagem e a digestão ácida, o conteúdo de metais pesados foi determinado utilizando a técnica da Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). Os resultados obtidos indicam uma contaminação por cádmio e cromo em diversas amostras analisadas neste trabalho. De uma forma geral, as três espécies de plantas apresentaram resultados muito similares tanto no teor como na ordem em que bioacumulam os metais estudados: $Zn > Pb > Cr > Cu > Cd$. Desta forma, em princípio, qualquer uma delas poderia ser utilizada como bioindicador de poluição ambiental naquela região.

Palavras Chaves: Metais Pesados, Plantas de Mangue, Espectrometria por Absorção Atômica, Meio Ambiente, Rio Cubatão.

Heavy Metal Levels Determination in Typical Plants from the Cubatão River Mangroves, SP

ABSTRACT

Usually, heavy metals occurrence in aquatic environments as the mangroves is the result of natural geochemical processes. However, the presence of these elements has sensibly increased in the last years due to human activities near to those ecosystems. In this work, the contamination level by cadmium, chromium, copper, lead and zinc in the mangroves around the Cubatão River has been investigated using as bioindicator the plants of the region, specifically the species *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* and *Rhizophora mangle*. Leaves samples of these plants were collected from four locals situated at areas which were not urbanized yet. After an adequate chemical treatment of these samples involving washing, drying, pulverization and acid digestion, the heavy metals content were determined by the Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) technique. The results obtained have shown some contamination by cadmium and chromium for several leaves samples analysed in this work. In general, the three species of plants presented similar results concerning the content as well as the bioaccumulation order of the studied metals $Zn > Pb > Cr > Cu > Cd$. In this way, any one of them could, in principle, be employed as bioindicator of environmental pollution in that region.

Key Words: Heavy Metals; Mangrove Plants, Atomic Absorption Spectrometry; Environment; Cubatão River.

SUMÁRIO

I - RESUMO.....	6
II - INTRODUÇÃO	9
III - METAIS PESADOS E SUAS IMPLICAÇÕES NA SAÚDE DA POPULAÇÃO	17
IV - MATERIAIS E MÉTODOS	25
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
VI - CONCLUSÃO	36
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

II – INTRODUÇÃO

Entre a cidade de São Paulo e a Baixada Santista situa-se o Rio Cubatão, que é o mais importante da região. Sua bacia está na vertente atlântica da Serra do Mar, circunda o estuário de Santos e deságua neste município por meio de vários canais de tipo déltico existentes dentro do mangue. Os rios da bacia do Cubatão são curtos e torrenciais, devido à proximidade da Serra do Mar e como quase não há declividade na planície sedimentar que separa a serra do litoral, o processo de aluvionamento é grande. Como consequência, temos a formação de meandros (parte sinuosa do rio), que resultam do trabalho da erosão e acumulação das águas fluviais e dos mangues, conforme é ilustrado na figura 1, foto via satélite.

O solo, o ar, a água e a biota da área estuarina, vêm sendo contaminados por metais pesados e outros agentes tóxicos¹⁻⁴ principalmente entre as cidades de Cubatão e Santos, pois o município de Cubatão abriga um dos mais importantes pólos industriais do Brasil, contendo mais de 100 fábricas, que são as principais responsáveis pela origem da poluição. Foi reconhecida internacionalmente na década de 1980 como uma das cidades mais poluídas do mundo.

Os despejos domésticos e industriais, contendo metais pesados e outras substâncias tóxicas, bem como os constantes derramamentos de óleo e derivados, são os principais responsáveis pelo estado de degradação dos bosques desta região. Apesar desses manguezais não estarem apresentando um bom estado de preservação, exercem importantes funções ecológicas, atuando como filtros biológicos, retendo sedimentos e metais pesados, diminuindo a intensidade do assoreamento dos rios e canais, bem como da contaminação da região costeira. Além disso, nas regiões de mangue da Baixada Santista há uma população ribeirinha, com subsistência exclusiva da pesca (camarão, siris, tainha, manjuba, corvina, mariscos e ostras) realizada principalmente nos mares internos, canais e lagoas salobras. A maior preocupação, portanto, está em manter esta área com um nível mínimo de poluição, isto é, saudável sobre o ponto de vista ecológico além de implementar estratégias para preservar o ecossistema local.



Figura 1: Foto via satélite da bacia do Rio Cubatão na Baixada Santista.

O mangue pode ser definido como um solo pantanoso, que sofre influência das marés. Geomorfologicamente desenvolve-se por extensas áreas entrecortadas por diversos rios, canais e lagos, em regiões geralmente planas, litorâneas, e de clima tropical. Desempenha o papel de filtro no processo de depuração destas águas, retendo nas raízes de sua flora materiais orgânicos e metálicos transportados pelas marés. Tem sido reconhecido como sendo um compartimento ambiental reservatório de metais pesados ¹⁻⁷.

Constitui-se no espaço ideal à reprodução da fauna litorânea. É um ecossistema marginal, com grande e variado número de interações com outros ecossistemas. A maior parte das espécies de animais dos manguezais também vive em outros sistemas costeiros, como lagunas e estuários. Alguns destes animais têm suas maiores populações nestas áreas, sendo típicos, mas não exclusivos desses ecossistemas. Os exemplos da composição faunística são algumas aves típicas (garças, mergulhões, gaivotas, biguás, guarás), os crustáceos (siris, camarões e caranguejos), moluscos (ostras, sururus, vieiras, mariscos em geral), répteis (cágados, jacarés, cobras), anfíbios (sapos, rãs), mamíferos (morcegos, macacos,

guaxinins, micos, cachorros do mato) e diversos peixes (tainha, sardinhas, crimãs, carapebas, robalos, bagres, linguados, peixe-boi marinho, anchovas e outros).

A formação vegetal dos mangues é constituída de micro e macro algas (criptógamas) e de um pequeno número de plantas vasculares (angiospermas), arraigadas no solo e fixando-se em lodos móveis ou em cascalhos, resistindo ao vento e às tempestades. A flora dos manguezais é constituída de um pequeno número de espécies exclusivas desse ecossistema e de espécies associadas, que podem ocorrer em outras formações litorâneas, dependendo das condições climáticas regionais e da proximidade com outras formações vegetais^{1,3-5}.

Entre as espécies restritas aos manguezais encontram-se a *Avicennia shaueriana*, *Laguncularia racemosa* e a *Rhizophora mangle*. Além dessas, há ainda as espécies invasoras, associadas à família *Malvacea Hibiscus tiliaceus* e, no litoral sudeste, várias áreas de manguezal são marginais à Mata Atlântica e assim é comum a presença de epífitas das famílias *Bromeliaceae* e *Orchidaceae*. Também são encontradas macrófitas aquáticas, macroalgas e clorófitas, espécies de líquens, musgos, samambaias e gravatás⁶.

De acordo com Markert⁸ e L. Walter³, os organismos vivos são compostos, basicamente, pelos seguintes elementos químicos: carbono 44,5%, oxigênio 42,5%, hidrogênio 6,5%, nitrogênio 2,5%, fósforo 0,2%, enxofre 0,3% e metais alcalinos como potássio 2,0%, cálcio 1,0% e magnésio 0,2%. Como a ocorrência destes nove elementos é muito grande nos organismos vivos, usualmente são denominados de macro elementos. Além destes elementos químicos aparecem nos organismos vivos, mas em quantidades muito menores, os conhecidos micro elementos que incluem: sódio, cloro, silício, vanádio, cromo, molibdênio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, bário, estanho, selênio, flúor e iodo. Nos últimos anos, entretanto, esta classificação de macro e micro elementos tem mudado consideravelmente, na concepção moderna da fisiologia tanto humana como animal ou vegetal. Isto porque alguns elementos específicos podem se acumular em determinados organismos vivos, como resultado de um particular agrupamento local e genético^{3,5}.

Tanto os macro como os micro elementos são nutrientes necessários para o crescimento e desenvolvimento normal dos organismos. As funções fisiológicas destes elementos são essenciais e não podem ser substituídas por outros produtos químicos⁸. Devido a esta característica importante, são conhecidos também como

macro ou micro nutrientes, respectivamente, e sua classificação, quanto aos aspectos fisiológicos, é apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos elementos químicos quanto à sua função biológica nos organismos vivos.

Classificação Fisiológica	Elementos Químicos Constituintes
Elementos Estruturais	H, C, N, O, Si, P, S, Ca
Elementos Eletrolíticos	Na, Mg, Cl, K, Ca
Elementos Enzimáticos	B, F, Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, I
Elementos sem Função Biológica Conhecida	Diversos.

É claro que, além dos macro e micro elementos listados na tabela 1, os organismos vivos podem também conter outros elementos químicos. Estes novos elementos químicos estão sendo identificados com o advento de técnicas instrumentais mais sensíveis. Atualmente, pode-se dizer com segurança que, em torno de 70 elementos químicos, já podem ser determinados quantitativamente em praticamente todos os organismos vivos animal ou vegetal⁸. É importante esclarecer que todos estes elementos químicos, mesmo tendo características essenciais como nutrientes, quando aplicados em quantidades excessivas ou em formas químicas não apropriadas, podem se tornar nocivos aos seres vivos em geral.

Os metais diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns metais e ainda em pequenas quantidades (micronutrientes). Exemplo: zinco, magnésio, cobalto e ferro (constituente da hemoglobina). Já o chumbo, o mercúrio e o arsênio são metais que não realizam funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais; a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração.

Como “organismos bioindicadores” de poluição as plantas respondem às mudanças do meio ambiente, dependendo de suas necessidades específicas, por meio de⁵:

- a) seu desaparecimento;
- b) declínio de crescimento;
- c) abundância no crescimento;

- d) aumento da capacidade de reprodução;
- e) alteração na composição florística;
- f) declínio de certas espécies.

Em geral, chamamos de “bioindicadores” ou “organismos-teste” as plantas que são caracterizadas pelo alto grau de sensibilidade a certos poluentes. Sob condições padronizadas de avaliações e baseados em critérios fisiológicos e morfológicos, estes organismos podem indicar a presença de substâncias fitotóxicas e até mesmo a origem e a quantidade presente. Têm a função de indicar a qualidade do ambiente em estudo.

Os “organismos biomonitores”, por outro lado, são espécies empregadas para a detecção qualitativa e quantitativa da situação da contaminação ambiental por meio da observação e da análise da planta em seu próprio ambiente natural de forma contínua e padronizada. Constituem-se num meio de se poder quantificar a poluição de um determinado ambiente em função do tempo e da sua origem.

Os bioindicadores de poluentes são capazes de armazenar grandes quantidades de substâncias nocivas, sem sofrer injúrias. São úteis, tanto para o monitoramento passivo (observação e análise do vegetal local) quanto para o monitoramento ativo (vegetal padrão exposto na área de estudo) da poluição ambiental em um determinado compartimento. Através da análise química, permite a avaliação qualitativa do grau de poluição no local, pois estas espécies acumulam poluentes³.

O manguezal constitui-se por espécies vegetais lenhosas típicas chamadas de mangue, adaptadas às variações dos níveis de salinidade local e que se caracterizam por desenvolverem-se em substratos do tipo lodosos, com baixos teores de oxigênio^{1,3-4}. No processo de acomodação a um ambiente tão especial como os mangues, os vegetais desenvolveram características fisiológicas e morfológicas inerentes que os diferenciam de outras espécies de vegetais. Dentre estas características, destacam-se a habilidade de extrair água doce da água salobra, desenvolvimento de órgãos especiais para a excreção de sal e a presença de algumas espécies de vegetais dotadas de orifícios em suas raízes, conhecidas como pneumatóforos, onde se processam as trocas gasosas⁴. Os pneumatóforos são típicos de solos pobres em oxigênio. Possuem estratégias especiais de reprodução, tais como viviparidade e dispersão das sementes e de propágulos pelas

correntes de água. Apresentam sistemas de raízes e ramificações peculiares que possibilitam a sustentação da planta em um substrato pouco consistente^{1, 3, 8}.

A comunidade vegetal do mangue é diferente de qualquer outro tipo de bosque uma vez que as condições adversas e peculiares do ambiente condicionam o aparecimento de poucas espécies. Esta formação vegetal age como um meio protetor contra a erosão produzida por agentes destruidores, como correntes de águas, marés, inundações e drenagem dos terrenos. Dentre as espécies de vegetais existentes nos mangues da baixada santista as mais comuns são: *Avicennia schauriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*^{3,4,6}.

Como se discutiu anteriormente, os mangues da bacia do Rio Cubatão vêm sendo degradados nas últimas décadas, em virtude do aumento das indústrias próximas a esses locais e da ocupação desordenada pela população. Uma das grandes preocupações, deste processo de poluição dos mangues, têm sido os metais pesados, em virtude da alta toxidez e do risco potencial de exposição que representam para a flora, fauna e população humana. Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente, se apresentam em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, na composição de minerais ou rochas^{4,8}. Entretanto, devido a processos antropogênicos, os níveis de ocorrências destes metais têm aumentado consideravelmente em diversos tipos de compartimentos ambientais.

Apesar de alguns metais pesados serem indispensáveis para as plantas como micronutrientes, quando em excesso são prejudiciais, pois interferem no metabolismo, inativando enzimas vitais⁹⁻¹³. O nível energético torna-se baixo, diminuindo a absorção dos nutrientes minerais e o crescimento da planta. A maioria dos vegetais é sensível aos metais pesados quando estes ultrapassam concentrações acima daquelas normalmente encontradas em solos. Nestas condições, certas espécies desenvolvem vários mecanismos de desintoxicação, chamados de redutores de absorção e, por isso, podem crescer em ambientes altamente contaminados¹⁴⁻¹⁵.

As plantas estão sujeitas às alterações fisiológicas e morfológicas³ provocadas pelas emissões de poluentes das indústrias locais em maior intensidade do que os animais, por serem organismos do tipo sedentário e, desta forma, podem

ser usadas como bioindicadores de poluição em relação a uma variedade de substâncias tóxicas.

De acordo com a literatura¹⁶⁻¹⁷, a via principal de absorção de metais pesados pelas plantas é por meio das células das raízes, embora, outros tecidos também possam contribuir para este processo. Apesar de existir alguma controvérsia quanto ao processo de absorção de certos elementos traços pelas raízes, isto é, se na forma metabólica (ativa) ou não metabólica (passiva), há muitas evidências experimentais demonstrando que a taxa de absorção destes elementos pelas plantas é positivamente correlacionada com o seu teor nos solos^{18-19,20-23}.

A utilização de folhas de árvores como bioindicador de poluição ambiental é relativamente recente e tem mostrado resultados muito satisfatórios^{7-8,16-19,24-25}.

De acordo com um estudo feito por Aksoy e Ozturk¹⁷, em ambientes do Mar Mediterrâneo na Turquia, as folhas de *Nerium oleander L.* foram usadas como um possível bioindicador de contaminação pelos metais pesados chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn) e cobre (Cu). Foram estudadas amostras coletadas em diferentes áreas como: urbanas, subúrbios, rurais e estradas ao redor da cidade de Antalya. Numa seqüência de etapas estabelecidas de avaliação, observou-se que perto e ao redor das áreas urbanas ocorria uma maior deposição destes metais pesados nas folhas por via aérea do que por absorção celular do vegetal.

Sawidis e colaboradores²⁴, usando árvores como monitor biológico, determinou a concentração de 5 metais pesados (Cd, Cu, Mn, Fe, Zn) em folhas coletadas em uma área de queima de carvão, em Ptolimais, Macedônia, na Grécia. Foi concluído que a “rota” de contaminação ao meio ambiente é grandemente influenciada por fatores meteorológicos, principalmente pela direção do vento. Em locais onde há maior incidência do vento, como na cidade de Ptolimais e nas regiões das indústrias químicas, também ocorreu uma elevada concentração de metais pesados. Em outras áreas, as maiores concentrações obtidas de poluentes foram atribuídas à operação de usinas termo-elétricas.

Em um recente trabalho²⁰ realizado em Tarragona, Espanha, foram determinadas concentrações de As, Cd, Cr, Hg, Mn, Pb e V em solo e vegetação de áreas contendo indústrias petroquímicas. As amostras foram coletadas em locais com grande número de indústrias petroquímicas e em áreas urbanas presumivelmente não poluídas. Concluíram que o complexo petroquímico, em termos gerais, não era uma relevante fonte de poluição de metal pesado e que a

dispersão de contaminantes derivados de pilhas e baterias, assim como as condições meteorológicas locais, tinham uma grande influência na acumulação de metais na região.

Em um outro trabalho realizado em Hunan, na China ²⁵, foram estudados os solos e caules de plantas em áreas de minas contaminadas com As, Cd, Zn, Pb e Cu. Os autores observaram que o solo e as plantas estavam severamente contaminados por estes metais. Uma estimativa do consumo diário de alimentos cultivados na região, principalmente vegetais e frutas, indicou que a carga tóxica recebida pela população era consideravelmente grande.

Como foi discutido, estando o solo contaminado, haverá transferência destes poluentes para os vegetais e animais da região, incluindo o ser humano, como dependente direto do consumo de peixes, crustáceos e moluscos para sua sobrevivência. Nessa transferência de poluentes para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, os metais pesados são bioacumulados até serem consumidos, proporcionando, assim, riscos diretos para a saúde da população em geral ^{9-13,25-31,34-36}. É importante, portanto, que informações experimentais sejam obtidas, sobre o teor de metais pesados em plantas típicas de ecossistemas como os mangues do Rio Cubatão, não só para avaliar o nível de contaminação existente na região, mas também para auxiliar no entendimento dos processos de transferência destes metais para os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar ¹⁰⁻¹¹.

Este trabalho tem por objetivo a determinação do teor de metais pesados tais como cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco, em amostras de folhas de plantas típicas dos mangues do Rio Cubatão, especificamente as espécies: *Avicennia schauriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*, utilizando a técnica da Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS), com a finalidade de se avaliar possíveis ocorrências de contaminação por metais pesados nesses ambientes de mangue.

A escolha das espécies de plantas *Avicennia schauriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* como possíveis bioindicadores de poluição por metais pesados nos mangues da bacia do Rio Cubatão, deu-se pela facilidade de identificação e amostragem, por estarem presentes no local de estudo em grandes quantidades, pela ocorrência em diversas partes do mundo e, ainda, por ser possível diferenciar a absorção de metais pesados via ar ou solo ¹⁴.

III- METAIS PESADOS E SUAS IMPLICAÇÕES NA SAÚDE DA POPULAÇÃO

Os metais fazem parte da crosta terrestre e estão presentes na história da humanidade. São necessários à manufatura de objetos que utilizamos em nossa vida, como exemplo, o seu uso em ferramentas; nas artes: esculturas, pinturas; na confecção do vidro; nas ciências; fábricas; indústrias; enfim, onde o homem estiver há sempre algum material sendo derivado dos metais.

Apesar desta grande convivência com o homem e de seus benefícios, nem todos os registros do uso de metais são positivos, pois, muitas vezes, estão associados a um número grande de fatores nocivos gerados pelo seu uso inadequado e, conseqüentemente, proporcionando riscos e ameaças à saúde dos seres vivos.

É de grande importância, portanto, conhecer o devido uso dos materiais metálicos empregados pelo homem, despertando o interesse na obtenção de informações de caráter ecotoxicológico⁹⁻¹², isto é, no sentido de preservar os seres vivos e o meio ambiente das ações e efeitos tóxicos destes materiais.

Assim, é oportuno discutir agora a ocorrência dos metais estudados neste trabalho, suas formas de utilização, fontes de exposição, bem como sua transformação no meio ambiente e seus efeitos na saúde da população.

CÁDMIO

1 – Ocorrência:

O cádmio, não tem ocorrência na natureza em estado puro. É associado principalmente a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre.¹²

Pode ser encontrado em rochas sedimentares e fosfatos marinhos. As condições climáticas são as responsáveis pelo transporte do cádmio através dos rios até os oceanos. A principal fonte natural de lançamento de cádmio na atmosfera é a atividade vulcânica. O cádmio é um subproduto da produção do zinco.

2- O uso e as fontes de exposição:

As principais aplicações do cádmio são: revestimento do aço e do ferro, exemplo: parafusos, pregos, fechaduras, partes de aeronaves, motores de veículos, equipamentos marítimos e máquinas industriais, estabilizador para cloreto de polivinil (PVC), pigmentos para plásticos e vidro, baterias de níquel-cádmio, ligas,

fotocélulas, fungicida, fertilizantes fosfatados, aditivo em indústria têxtil, produção de filmes fotográficos, manufatura de espelhos especiais, televisão, amálgama (tratamento dentário), fios de transmissão de energia, uso como anti-helmíntico para suínos e eqüinos, absorvedores de nêutrons em reatores nucleares, semicondutores, vidro e cerâmicas esmaltadas, fios de transmissão de energia e outros.

A exposição humana ao cádmio pode resultar do consumo de água e alimentos, ingestão acidental de partículas do solo ou poeiras contaminadas, da inalação de partículas que contenham o metal, pelo hábito de fumar cigarros de tabaco.

3- Fontes de contaminação ambiental:

a) fontes naturais: atividades vulcânicas, rochas sedimentares, rochas fosfáticas de origem marítima e incêndios em florestas;

b) fontes antropogênicas: mineração ou exploração, produção ou industrialização e consumo ou utilizações diversas;

4- Formas tóxicas e avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

O cádmio existente no ambiente é absorvido e retido por plantas aquáticas e terrestres, pelos animais que se alimentam dessas plantas e, finalmente, pelo ser humano como último membro da cadeia alimentar.

5- Doenças resultantes:

No Japão, depois da 2ª Guerra Mundial, na região de Fuchu, às margens do Rio Jintsu, plantadores de arroz e pescadores intoxicaram-se por cádmio, devido ao consumo de arroz contaminado por água de irrigação, proveniente de efluentes de uma indústria processadora de cádmio, zinco e chumbo. Acometeu principalmente mulheres multíparas, na fase pós-menopausa, ocasionando severa deformidade óssea, dores reumáticas e mialgias, osteomalacia e doença renal crônica, devido às disfunções tubulares renais. Esta doença, conhecida como síndrome de Itai-Itai, foi atribuída à exposição e intoxicação ao cádmio, ocasionando deficiência de vitamina D, além de ferro, zinco e outros minerais. Para trabalhadores expostos ao cádmio há sempre associado danos renais e pulmonares, agravos ao sistema cardiovascular como aumento da pressão arterial, alterações no sistema hematológico como anemia, devido à redução da absorção de ferro, edema de pulmão e até mesmo o surgimento de câncer nestes órgãos.

CROMO

1- Ocorrência

É um metal cinza aço, sem odor e muito resistente à corrosão. O cromo é o sétimo metal mais abundante na crosta terrestre. Geralmente, não é encontrado de forma livre na natureza, mas sempre formando compostos químicos. É lançado ao ar não somente por processos industriais, mas também por processos de combustão incluindo as queimas de florestas¹⁷.

2- O uso e as fontes de exposição:

Na maioria dos alimentos o cromo ocorre em baixa concentração (ppm). Entre os alimentos mais ricos em cromo estão o peixe, a lagosta, o frango e o levedo de cerveja. O processo de absorção e acumulação em diferentes plantas depende da concentração dos metais disponíveis no solo, de sua solubilidade e da espécie de planta cultivada naquele determinado solo.

O cromo é freqüentemente utilizado para recobrir superfícies de metais oxidáveis, por meio do processo cromação eletrolítica, na fabricação do aço inox, na arte fotográfica e em equipamentos diversos.

3- Fontes de contaminação ambiental:

a) fontes naturais: rochas, incêndios florestais e atividades vulcânicas;

b) fontes antropogênicas: as principais atividades humanas nas quais o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente são: emissões decorrentes da fabricação de cimento, construção civil, soldagem de ligas metálicas, fundições, manufatura do aço e ligas, indústrias de galvanoplastia, lâmpadas, exploração de minas, lixo urbano e industrial, cinzas de carvão, curtumes, fertilizantes, incineração de lixo, manufatura de tecidos etc.

4- Formas tóxicas e avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente:

A população está exposta ao cromo pela inalação do ar ambiental, ingestão de água e de alimentos contaminados. O espectro dos efeitos toxicológicos produzido pelo cromo III e VI é grande e, geralmente, com uma ação carcinogênica para o homem.

5 – Doenças resultantes:

Ocorrência de câncer pulmonar e de estômago em trabalhadores de indústrias produtoras de dicromatos, cromatos, ferrocromo, e em fábricas de produção de pigmentos, de cromo decorativo. Já em trabalhadores de galvanoplastia, ocorre ulceração e perfuração do septo nasal, ulcerações nas mãos e dedos e em soldadores expostos ao cromo há incidências de disfunções renais, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos cardiovasculares, gastro intestinais, hematológicos, hepáticos e renais, como também câncer pulmonar.

COBRE

1- Ocorrência:

O cobre ocorre na natureza em seu estado elementar na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Fenômenos tais como a erosão e a lixiviação liberam quantidades significativas dos compostos de cobre, na forma de poeiras, para o ar atmosférico, solo e águas superficiais. Assim como outros metais, o cobre é distribuído no meio ambiente pelos ventos, chuvas e correntes de águas que servem como meio de transportes para estas partículas. O cobre é um elemento essencial para toda a biota e estudos complementares demonstraram que este metal é necessário para o crescimento de plantas e animais¹⁵.

2- O uso e as fontes de exposição:

O cobre é utilizado em ligas metálicas, manufatura de fios e condutores, galvanoplastia, utensílios de cozinha, tubulações residenciais e de linhas de serviço, manufatura de moedas, inseticidas, fungicidas, algicidas e desinfetantes, tintas anti incrustantes, baterias, eletrodos, pigmentos, etc. Esta ampla diversidade de aplicações deve-se às suas propriedades como durabilidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e maleabilidade.

3- Fontes de contaminação ambiental:

a) fontes naturais: poeiras contaminadas, incêndios florestais, partículas vulcânicas, processos biogênicos, névoas de águas marinhas e fluviais etc. Os ventos possibilitam a movimentação do metal tanto da superfície terrestre como também das atividades vulcânicas.

Minérios de calcopirita, malaquita e calcocita (CuS) são as principais fontes de contaminação natural das águas sendo responsáveis por 70% do total de cobre aí presente.

b) fontes antropogênicas: atividades de mineração e fundição, queima do carvão como fonte de energia e incineradores de resíduos municipais, agente antiaderente em pinturas, utilização na agricultura (fertilizantes, algicida, suplemento alimentar), esgotos urbanos, como sulfato de cobre empregado para inibir o crescimento de algas em reservatórios, piscinas e sistemas de refrigeração em indústrias. É usado em diversas ligas metálicas, das quais se destacam o latão e o bronze.

4- Formas tóxicas e avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente:

Para o ser humano, a fonte principal de cobre na dieta alimentar são os vegetais. Sua concentração dentro do organismo humano se dá no fígado, músculos e cérebro. O cobre é um elemento essencial ao homem e animais, e exerce uma importante função no metabolismo das plantas. Sua deficiência pode ser de maior risco à saúde do que à exposição excessiva.

5 – Doenças resultantes:

A exposição aguda ao cobre pode acarretar irritação dos olhos, nariz e garganta, febre dos fumos, espessamento e esverdeamento da pele, irritação das fossas nasais, úlceras e carcinoma pulmonar.

A ingestão excessiva de cobre pode acarretar ainda cirrose, hepatite crônica, convulsões, alterações psiquiátricas, distúrbios comportamentais, psicose, cataratas, defeitos tubulares renais, arritmia, osteoporose, doença degenerativa das juntas, aborto espontâneo, puberdade tardia, amenorréia e outras enfermidades.

CHUMBO

1 - Ocorrência:

É um metal cinza-azulado, inodoro, maleável, encontrado em grandes quantidades na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg/kg.

A maior parte do chumbo encontrado no ar, no alimento, na água e em poeira, surge de emissões provenientes de automóveis (lugares onde o metal é usado na gasolina) e de fontes industriais.

Nas plantas ocorre como um resultado de processos de adaptação e incorporação. Estudos indicam que existe uma relação positiva linear entre as

concentrações de chumbo nas plantas e no solo. A absorção deste metal pelo organismo vivo depende da idade, do estado físico e químico, condição nutricional, possíveis fatores genéticos e estados fisiológicos¹⁶.

2- O uso e as fontes de exposição:

O óxido chumbo é utilizado nas placas de baterias elétricas e acumuladores, na composição de tintas e pigmentos. O chumbo metálico é produzido na forma de lâminas e utilizado em revestimento de cabos, soldas, na indústria automotiva, como material protetor contra radiações ionizantes, manufatura da borracha, constituinte de vitrificados, esmaltes e vidros, utilização na indústria química entre outros. O chumbo tetraetila é empregado como aditivo antidetonante para gasolina; forma ligas especiais com outros metais tais como antimônio, arsênio, estanho, bismuto, aço etc.

3 – Fontes de contaminação ambiental:

a) fontes naturais: emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. O chumbo ocorre naturalmente em plantas e resulta de processos de captação e incorporação;

b) fontes antropogênicas: grande quantidade de chumbo liberado no ambiente é proveniente da combustão do carvão e gasolina, confecção de utensílios elétricos, domésticos e industriais; produção de metais não ferrosos; mineração; fabricação do ferro aço; incineração e resíduos de esgotos.

O teor de chumbo no solo é influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte do metal através do ar, oriundo de várias fontes. Em lugares onde a contaminação ambiental é muito elevada, o metal afetará diretamente as plantas.

4- Formas tóxicas e avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

O chumbo interfere no metabolismo de carboidratos, lipídeos e aminoácidos, na síntese de proteínas, na utilização de vitaminas e na produção de hormônios (tiroxina e hipofisários) pelo organismo.

Em adultos e nas crianças mais velhas, a maior parte do Pb ingerido provém dos alimentos e da água, já para crianças mais novas, o solo, a dispersão de poeira e os alimentos contaminados por este metal, contribuem de forma mais significativa para o total de chumbo ingerido.

A Organização Mundial da Saúde recomenda o controle e prevenção da exposição ao chumbo e de seus compostos, por meio da:

a) redução gradativa da gasolina com chumbo; b) redução de tintas contendo o metal; c) eliminação do uso de chumbo em recipientes para alimentos, tais como juntas de latas, ou soldas de chumbo em barris de vinho, resíduos de praguicidas; d) recipientes vitrificados para alimentos, eliminação de qualquer uso ou de seus compostos na agricultura; e) uso de materiais e práticas de engenharia para minimizar a dissolução do metal no tratamento e no sistema de distribuição da água.

5 - Doenças resultantes:

Encefalopatia pelo chumbo, anemia, plumbemia ou saturnismo. Concentra-se em ossos, sangue, tecidos moles, ocasionando doenças cardiológicas, renais, respiratórias dependendo da exposição ocupacional, da alimentação ou bebidas.

A absorção via solo ou poeiras ocorre por via respiratória e é transferida para o trato gastrointestinal. O metal é eliminado pelo organismo através da urina e fezes (excreção biliar) e também através do leite materno. As crianças são especialmente vulneráveis aos efeitos do chumbo, sendo que quantidades relativamente pequenas podem causar rebaixamento permanente da inteligência, resultando em desordens para leitura, distúrbios psicológicos e retardamento mental.

ZINCO

1- Ocorrência:

Não é muito abundante na superfície do planeta, contribuindo com apenas 0,007% para a constituição da massa da crosta terrestre. É obtido principalmente do minério chamado blenda ou esfalerita (ZnS).

2- O uso e as fontes de exposição:

Uma das principais aplicações desse metal se relaciona com a fabricação do ferro galvanizado, um material que consiste em ferro revestido por uma camada de zinco. É empregado na construção de calhas de chuva e como proteção em cascos de navio feitos de aço. Outra aplicação é na fabricação de ligas conhecidas como latão e em compostos como o sulfeto de zinco, que é empregado em telas de televisão, em osciloscópios e em aparelhos laboratoriais que contêm telas detectoras de raios X. O óxido de zinco é um agente que impede o crescimento de fungos, sendo usado em algumas pomadas para a pele (antimicótico), e em talcos desodorantes para os pés.

O zinco é encontrado em alimentos ricos em proteínas como carnes de animais e aves (principalmente de carne escura), ovos e frutos do mar (especialmente ostras), queijos, feijões, nozes e gérmen de trigo.

3- Fontes de contaminação ambiental:

a) fontes naturais: transformações geoquímicas;

b) fontes antropogênicas: metalurgia (fundição e refinação), indústrias recicladoras de chumbo.

4- Formas tóxicas:

Apesar de seu uso na indústria ter aumentado nos últimos 50 anos, a elevada toxicidade do cádmio tem restringido seu uso tanto nas aplicações já existentes como no desenvolvimento de novas tecnologias.

A maior parte dos efeitos tóxicos do zinco relaciona-se à sua combinação com outros metais pesados e à contaminação durante os processos de extração e concentração. As cinzas do metal nunca são completamente puras, podendo estar misturadas a outros metais como cádmio e mercúrio. ^{9,11,37}

5 – Doenças resultantes: sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

As espécies vegetais, típicas dos mangues da bacia do rio Cubatão, empregadas como bioindicador de poluição neste trabalho foram:

a) *Avicennia schauriana*, conhecida como mangue preto ou siriúba (figura 2).

É uma árvore cujos troncos apresentam uma casca lisa e coloração castanho-clara. Suas folhas são esbranquiçadas na parte de baixo devido à presença de uma camada de escama minúscula. As raízes desenvolvem-se a poucos centímetros abaixo da superfície do sedimento e apresentam ramificações que crescem eretas, expondo-se ao ar como paliteiros. São denominadas de *pneumatóforos* e têm uma função importante no processo das trocas gasosas entre a planta e o meio ⁴.

As amostras de folhas da *Avicennia* coletadas geralmente foram as maiores de cada árvore selecionada e mediam em torno de 7 a 10 centímetros de comprimento por 3 a 4 centímetros de largura.



Figura 2: *Avicennia schauriana*, típica dos mangues da Baixada Santista.

b) *Lagunculária racemosa*, também chamada de mangue branco ou tinteira (figura 3).

É uma árvore de porte pequeno com um sistema radicular semelhante ao do mangue preto, porém menos desenvolvido, tanto em número quanto em altura

dos pneumatóforos. As folhas desta espécie possuem pecíolo vermelho, são opostas, com ápices arredondadas, espessas e coriáceas. Nos galhos, estão orientadas verticalmente e apresentam-se na cor verde-grisáceo, mais claras no avesso⁴. As dimensões aproximadas das folhas coletadas variaram entre 5,5 e 10,5 centímetros de comprimento por 3,5 a 4,5 centímetros de largura.



Figura 3: *Laguncularia racemosa*, comum nos mangues da Baixada Santista.

c) *Rhizophora mangle*, popularmente denominada de mangue vermelho (figura 4).

É uma árvore cujos troncos apresentam uma casca lisa e clara, internamente de cor avermelhada. Seu sistema radicular constitui-se de rizóforos que saem do tronco e dos ramos e, ao atingirem o solo, ramificam-se proporcionando, assim, uma melhor sustentação para a planta no sedimento lodoso.

Apresentam folhas coriáceas, ovaladas e de coloração verde brilhante⁵. As amostras de folhas coletadas tinham, aproximadamente, as seguintes dimensões: 12 a 15 centímetros de comprimento por 4,5 a 5,5 centímetros de largura.



Figura 4: *Rhizophora mangle*, encontrada nos mangues da Bacia do Rio Cubatão.

Várias amostragens de folhas de cada espécie foram realizadas em diferentes épocas do ano, no período entre 2002 e 2004. Para a espécie *Avicennia schauriana* foram coletadas 119 amostras; para *Laguncularia racemosa*, 89 amostras; e para *Rhizophora mangle*, 98 amostras, em quatro diferentes áreas ainda não urbanizadas, denominadas pontos de amostragem, situados próximos às margens do Rio Cubatão, conforme é ilustrado na figura 5. Estes locais foram escolhidos pela facilidade de acesso, por estarem relativamente afastados da região urbana, por coincidirem com pontos de amostragem da CETESB - (Secretaria de Estado do Meio Ambiente), por apresentarem as 3 espécies de plantas com uma razoável distribuição uniforme e ainda por estarem relativamente próximos da região do estuário de Santos.

As amostras de folhas coletadas foram armazenadas em sacos plásticos previamente limpos com solução a 2% em volume de ácido nítrico para eliminar possíveis contaminantes metálicos. No laboratório, as folhas foram lavadas com água destilada para remover o pó de partículas depositadas. Este procedimento permite avaliar o caminho de entrada dos metais pesados, principalmente pelas raízes dos vegetais, ou seja, pelo solo.

A metodologia adotada para a confecção das amostras é similar àquela empregada por Sawidis e colaboradores²⁴. Em resumo, as amostras de folhas passaram inicialmente por um processo de secagem a 120°C, por 12 horas em uma estufa marca Quimis (50° C a 200° C). Em seguida, foram trituradas em um dispositivo Gral de porcelana e passadas em uma peneira com orifícios em torno de 0,5 mm.

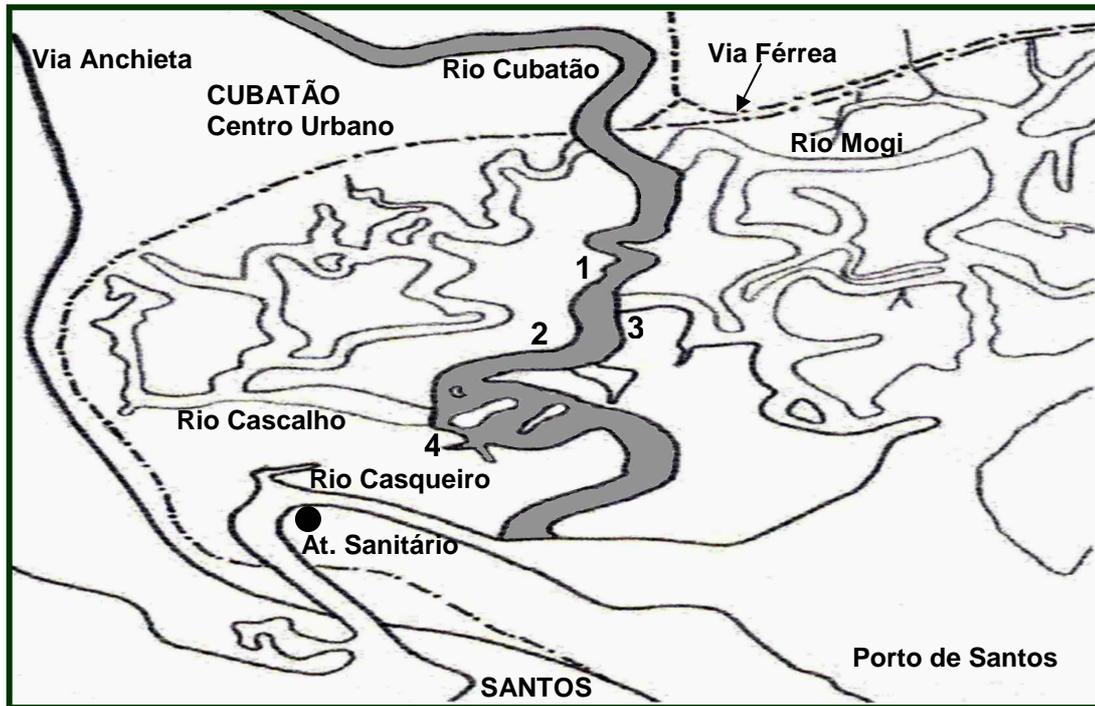


Figura 5: Locais (1, 2, 3, 4) das coletas de amostras de folhas de plantas às margens do Rio Cubatão.

Para o preparo das soluções, uma alíquota em torno de 1 grama desse material seco em pó foi pesada utilizando uma balança analítica digital, marca Quimis, modelo Scientech S.A 210. A alíquota de material seco passou por um processo de digestão ácida adicionando 10 ml de HNO₃ concentrado por grama de material seco. Inicialmente manteve-se o conjunto à temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas (overnight), para que fosse realizada a pré-digestão ácida. Neste processo, a maior parte dos compostos orgânicos existentes na amostra é eliminada. O conjunto foi transferido então para um sistema digestor (Kjeldahl) e mantido a 80°C, por um período de tempo aproximado de 1 hora. A seguir, elevou-se a temperatura lentamente até atingir 150°C onde permaneceu por mais duas horas. Por fim, a temperatura foi elevada a 250° C para completar a

digestão ácida, permitindo que a solução fosse evaporada até quase a secura completa. Após o resfriamento, o resíduo foi filtrado e diluído com uma solução de HNO_3 a 2%, em um balão volumétrico, até a marca de 25 ml. O critério adotado para considerar como completo o processo da dissolução ácida foi a obtenção de uma solução final translúcida, com uma coloração levemente amarelada.

As concentrações de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nas amostras de folhas, foram determinadas utilizando um Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama, produzido pela empresa Perkin Elmer,³² modelo AAnalyst 100 conforme pode ser visto na figura 5.



Figura 6: Foto do espectrofotômetro de absorção atômica: AAnalyst 100 da Perkin Elmer utilizado neste trabalho.

A técnica de absorção atômica por chama (FAAS) ou com forno de grafite (ETAAS) é definida como sendo um procedimento analítico de detecção qualitativa e de determinação quantitativa de elementos químicos, através da absorção da radiação óptica por átomos livres de uma amostra na forma gasosa. Todos os átomos podem absorver radiações eletromagnéticas (luz). A intensidade da luz absorvida é proporcional ao número de átomos absorvedores existentes na amostra. Para estas análises, utiliza-se uma fonte de radiação primária, a fim de gerar a luz com comprimento de onda característico do elemento a ser determinado na amostra. Esta lâmpada constitui-se de um cátodo oco, contendo o elemento químico em

análise, o qual produzirá a luz de interesse. O espectrômetro possui um dispositivo de atomização para criar átomos livres da amostra por meio do processo de chama. Também possui um sistema óptico para dirigir a luz produzida pela fonte primária até a câmara de atomização, e um sistema monocromador para separar a luz com comprimento de onda de interesse, de todas as outras radiações eletromagnéticas de fundo. E, por fim, um detector sensível à luz (fotomultiplicadora) e eletrônica associada para medir e processar os sinais produzidos.

Análises quantitativas são efetuadas transformando amostras e padrões em soluções, comparando as respostas instrumentais obtidas para ambos e, finalmente, utilizando estas informações, determina-se os valores de concentrações para os elementos de interesse. Por ser um método comparativo é indispensável o emprego de padrões de calibração específicos para cada elemento químico em análise. As soluções padrões utilizadas neste trabalho possuíam concentrações aproximadamente 2 vezes maior que os respectivos limites de detecção determinados experimentalmente. Entretanto, a calibração inicial do equipamento, em cada troca de lâmpada, sempre foi feita com mais de 2 padrões confeccionados de forma independente, em virtude da falta de uma amostra de referência para validação do método.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os limites de detecção da técnica para os metais analisados neste trabalho foram determinados seguindo os procedimentos recomendados pelo fabricante do espectrômetro de absorção atômica. Os resultados obtidos foram 0,015 ppm, 0,038 ppm, 0,046 ppm, 0,24 ppm e 0,083 ppm respectivamente para o Cd, Cr, Cu, Pb e Zn.

Nas tabelas 2 a 6, estão listados os valores médios, mínimos e máximos dos metais Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, encontrados em cada ponto de amostragem, localizados próximos às margens do rio Cubatão conforme ilustrado na figura 5, utilizando as três espécies de vegetais: *Avicennia shauriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*. As incertezas totais indicadas correspondem aos resultados da soma em quadratura das seguintes fontes de erros parciais: reprodutibilidade das medidas (variável), diluição volumétrica (1%), pesagem das amostras (0,04%) e calibração do espectrômetro (0,3%). Em geral, as 3 últimas fontes de erros foram desprezíveis comparadas com a flutuação estatística das medidas.

Tabela 2: Intervalo e valor médio dos resultados (ppm em peso seco) obtidos para o teor de cádmio em amostras de folhas das plantas coletadas nas quatro áreas de amostragem nos mangues do Rio Cubatão.

PLANTA	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
<i>Avicennia</i>	0,239 ± 0,029 a	0,309 ± 0,043 a	0,287 ± 0,029 a	0,50 ± 0,15 a
<i>shauriana</i>	0,513 ± 0,097	0,580 ± 0,064	0,909 ± 0,098	1,01 ± 0,12
Média Cd ($\pm 1\sigma$)	0,392 ± 0,096	0,418 ± 0,087	0,51 ± 0,18	0,73 ± 0,21
<i>Laguncularia</i>	0,191 ± 0,019 a	0,2542 ± 0,0255 a	0,254 ± 0,042 a	0,469 ± 0,048 a
<i>racemosa</i>	0,54 ± 0,13	0,444 ± 0,092	0,759 ± 0,078	0,610 ± 0,084
Média Cd ($\pm 1\sigma$)	0,38 ± 0,14	0,352 ± 0,084	0,42 ± 0,18	0,532 ± 0,059
<i>Rizophora</i>	0,349 ± 0,034 a	0,330 ± 0,038 a	0,361 ± 0,020 a	0,383 ± 0,043 a
<i>mangle</i>	0,59 ± 0,14	0,570 ± 0,081	0,540 ± 0,092	0,562 ± 0,062
Média Cd ($\pm 1\sigma$)	0,468 ± 0,075	0,45 ± 0,12	0,429 ± 0,077	0,507 ± 0,057

Tabela 3: Intervalo e valor médio dos resultados obtidos (ppm em peso seco) para o teor de cromo em amostras de folhas das plantas coletadas nas quatro áreas de amostragem nos mangues do Rio Cubatão.

PLANTA	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
<i>Avicennia shauriana</i>	4,60 ± 0,29 a	4,05 ± 0,29 a	5,45 ± 0,54 a	X
Média Cr (± 1σ)	5,6 ± 1,5	4,05 ± 0,29	6,6 ± 1,1	X
<i>Laguncularia racemosa</i>	3,45 ± 0,34 a	2,21 ± 0,22 a	2,647 ± 0,071 a	X
Média Cr (± 1σ)	3,59 ± 0,21	2,28 ± 0,11	3,7 ± 1,1	X
<i>Rizophora mangle</i>	2,24 ± 0,22 a	2,05 ± 0,21 a	2,57 ± 0,26 a	X
Média Cr (± 1σ)	4,7 ± 3,1	2,31 ± 0,36	3,5 ± 1,1	X

Tabela 4: Intervalo e valor médio dos resultados obtidos (ppm em peso seco) para o teor de cobre em amostras de folhas das plantas coletadas nas quatro áreas de amostragem nos mangues do Rio Cubatão.

PLANTA	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
<i>Avicennia shauriana</i>	2,37 ± 0,24 a	3,90 ± 0,40 a	1,64 ± 0,10 a	1,68 ± 0,17 a
Média Cu (± 1σ)	3,9 ± 1,2	4,45 ± 0,78	2,8 ± 1,0	2,52 ± 0,85
<i>Laguncularia racemosa</i>	1,83 ± 0,14 a	1,97 ± 0,14 a	1,32 ± 0,13 a	1,95 ± 0,10 a
Média Cu (± 1σ)	2,78 ± 0,66	2,32 ± 0,39	2,14 ± 0,89	2,87 ± 0,81
<i>Rizophora mangle</i>	1,44 ± 0,14 a	1,21 ± 0,14 a	1,59 ± 0,16 a	1,18 ± 0,12 a
Média Cu (± 1σ)	2,14 ± 0,72	1,72 ± 0,74	1,97 ± 0,33	2,4 ± 1,1

Tabela 5: Intervalo dos resultados obtidos (ppm em peso seco) para o teor de chumbo em amostras de folhas das plantas coletadas nas quatro áreas de amostragem nos mangues do Rio Cubatão.

PLANTA	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
<i>Avicennia shauriana</i>	< 5,88 a 9,1 ± 1,7	< 3,83 a 7,29 ± 0,70	3,54 ± 0,52 a 7,1 ± 1,0	< 4,78 a 7,24 ± 0,73
<i>Laguncularia racemosa</i>	< 3,76	< 3,88	< 3,06 8,7 ± 1,8	X
<i>Rizophora mangle</i>	< 5,36a 6,09 ± 0,52	< 4,75 a 6,50 ± 0,55	< 2,91 a 3,25 ± 0,52	<5,87 a 6,0 ± 0,7

Tabela 6: Intervalo e valor médio dos resultados obtidos (ppm em peso seco) para o teor de zinco em amostras de folhas das plantas coletadas nas quatro áreas de amostragem nos mangues do Rio Cubatão.

PLANTA	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
<i>Avicennia shauriana</i>	11,4 ± 1,2 a	10,2 ± 1,0 a	14,6 ± 1,2 a	25,8 ± 2,3 a
Média Zn ($\pm 1\sigma$)	50,8 ± 5,5 30 ± 12	19,8 ± 2,0 15,0 ± 6,8	56,4 ± 5,6 33 ± 17	36,2 ± 3,2 30,5 ± 5,3
<i>Laguncularia racemosa</i>	14,7 ± 1,2 a	16,5 ± 1,6 a	12,6 ± 1,2 a	15,7 ± 1,5 a
Média Zn ($\pm 1\sigma$)	32,6 ± 3,1 20,8 ± 5,6	35,2 ± 1,7 23,5 ± 8,6	26,5 ± 2,3 18,9 ± 4,7	24,5 ± 2,1 20,2 ± 3,9
<i>Rhizophora mangle</i>	4,57 ± 0,45 a	6,78 ± 0,63 a	6,70 ± 0,22 a	7,63 ± 0,19 a
Média Zn ($\pm 1\sigma$)	14,8 ± 1,5 9,6 ± 4,0	30,8 ± 3,1 14 ± 11	23,5 ± 2,1 12,1 ± 7,0	13,7 ± 1,2 10,8 ± 2,5

Considerando os valores máximos obtidos para os teores de metais pesados, pode-se observar pelas tabelas 2-6 que, de um modo geral, há uma predominância de valores maiores para as áreas 1 e 3. Isto pode ser explicado pela maior proximidade destas áreas em relação à região industrializada de Cubatão. Entretanto, não foram observadas diferenças significativas entre os valores médios encontrados para uma mesma planta, dentro das incertezas experimentais, para a maioria das amostras extraídas destes 4 pontos de coleta, que pudessem caracterizar uma anomalia localizada. Desta forma, e com o intuito de se fazer uma avaliação geral da região, as informações experimentais obtidas nos 4 pontos de

amostragem foram englobadas. Na tabela 7, são apresentados os intervalos e valores médios determinados para as concentrações de Cd, Cu, Cr, Pb e Zn nas amostras de folhas das espécies: *Avicennia schauriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*, correspondentes as 4 áreas de amostragem nos mangues do Rio Cubatão (ver figura 5).

Tabela 7: Intervalo e valor médio dos valores encontrados neste trabalho para as concentrações de metais pesados (ppm em peso seco) em plantas típicas dos mangues da bacia do Rio Cubatão.

PLANTA	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
<i>Avicennia schauriana</i>	(0,239 ± 0,029) a	(4,05 ± 0,29) a	(1,64 ± 0,09) a	< 3,83 a	(10,2 ± 0,10) a
	(1,01 ± 0,12)	(7,91 ± 0,79)	(6,18 ± 0,62)	(9,1 ± 1,7)	(56,4 ± 5,6)
Média (± 1σ)	0,52 ± 0,19	5,9 ± 1,3	3,3 ± 1,2	-x-	30 ± 13
<i>Laguncularia racemosa</i>	(0,191±0,019) a	(2,21± 0,22) a	(1,32 ± 0,13) a	< 3,06 a	(12,6 ± 1,2) a
	(0,759 ± 0,078)	(4,95 ± 0,44)	(3,72 ± 0,37)	(8,7 ± 1,8)	(35,2 ± 1,7)
Média (± 1σ)	0,41± 0,14	3,28 ± 0,96	2,31 ± 0,78	-x-	19,7 ± 6,4
<i>Rhizophora mangle</i>	(0,330 ± 0,038) a	(2,05 ± 0,21) a	(1,18 ± 0,73) a	< 2,91 a	(4,57± 0,45) a
	(0,59 ± 0,14)	(8,2 ± 1,4)	(4,05 ± 0,50)	(6,50 ± 0,55)	(30,8 ± 3,1)
Média (± 1σ)	0,468 ± 0,077	3,6 ± 1,9	2,10 ± 0,76	-x-	11,7 ± 6,3

Observa-se pela tabela 7 que, apesar dos valores médios encontrados para os teores de metais pesados nas 3 plantas serem praticamente iguais, dentro das incertezas experimentais, existe uma tendência de bioacumulação maior destes metais pela espécie *avicennia*. Entretanto, de uma maneira geral, o comportamento das 3 espécies de plantas foram muito similares tanto quanto ao teor como quanto à ordem em que bioacumularam os metais estudados: Zn>Pb>Cr>Cu>Cd, considerando os valores máximos no caso do chumbo.

Na tabela 8, os intervalos englobando os resultados para as três plantas são comparados com os valores divulgados na literatura para amostras de outros vegetais existentes em condições ambientais similares ao deste trabalho. Os valores relativamente altos reportados por Lăcătusu R et. al.²⁰ para os teores de metais pesados (Cd, Cu, Pb e Zn) em hortaliças diversas podem ser explicados, segundo os autores, pela presença de indústrias de fundição não ferrosos existentes próximas aos locais de cultivo. Samecka-Cymerman e Kempers¹⁹, utilizando uma técnica diferente (ICPES Spectroflame SIMSEQ) daquela utilizada pelos outros autores, analisaram amostras de alguns arbustos coletadas no Jardim Botânico

Universitário da cidade de Wrocław, na Polônia. Os resultados encontrados foram razoavelmente altos e as causas prováveis atribuídas pelos autores foram a temperatura, umidade e estrutura do solo da região. Levando em consideração as diferenças de poluição ambiental entre os locais de amostragem, observa-se que existe uma razoável concordância entre os valores deste trabalho com aqueles obtidos pelos outros autores.

Nas duas últimas linhas da tabela 8, estão listados os teores de metais pesados considerados como sendo excessivos ou tóxicos^{16,18} e aqueles considerados normais¹⁶ para vegetais em geral. Comparando com os valores obtidos verifica-se que há indicação de contaminação por cádmio e cromo nas plantas dos mangues do Rio Cubatão estudadas neste trabalho.

Tabela 8: Comparações dos intervalos de concentrações de metais pesados (ppm em peso seco) obtidas neste trabalho com resultados divulgados na literatura.

Vegetais	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Técnica Utilizada	Refs.
Hortalças diversas	1,0 - 8,5	X	3,0 - 13,8	2,0 - 118,0	29,0 - 844,0	FAAS	20
Hortalças diversas	0,1 - 0,6	X	2,5 - 16,0	1,9 - 6,6	14,8 - 49,3	FAAS	21
<i>Ilex aquif.</i> , <i>Mahonia aquif. e</i> <i>Rhod. Cat.</i> (Arbustos)	0,51 - 5,55	0,42 - 3,12	1,10 - 9,35	3,8 - 23,9	191 - 360	ICPES – Spectro- flame	19
<i>Cap. Bursa past.</i> , <i>Poa annua</i> L. (Árvores)	0,27 - 1,07	X	9 - 26	6 - 57	50 - 200	FAAS	18
<i>N.oleander</i> L. (Árvore)	0,02 - 0,72	X	3,0 - 6,0	2,65 - 28,0	8,0 - 21,0	FAAS	17
Árvores diversas	0,86 - 1,38	X	1,5 - 4,9	X	14,2 - 77,7	ETAAS	24
<i>Av. schauriana</i> , <i>Lag. Racemosa</i> , <i>Rhiz. Mangle.</i> (Árvores)	0,19 - 1,01	2,05 - 8,2	1,18 - 6,18	<2,91 - 9,1	4,57 - 56,4	FAAS	Este Tra- balho
Em excesso ou tóxico	0,03 - 3,8	5 - 30	20 - 100	30 - 300	100 - 400	X	16 18
Suficiente ou normal	0,05 - 0,2	0,1 - 0,5	5 - 30	5 - 10	27 - 150	X	16

VI – CONCLUSÃO

Os estudos realizados neste trabalho utilizando as 3 espécies de plantas típicas dos mangues da Baixada Santista indicam um comportamento muito similar quanto à bioacumulação de metais pesados. Neste sentido, qualquer uma destas espécies poderia ser empregada como bioindicador de poluição na região estudada.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que, de uma forma geral, não está ocorrendo, até o presente momento, uma contaminação significativa nos mangues da bacia do Rio Cubatão, pelo menos com relação aos metais pesados analisados neste trabalho. Entretanto, há evidências de contaminação por cádmio e cromo, em diversas amostras analisadas e as possíveis fontes de contribuição são: o esgoto residencial, o descarte de pilhas e baterias, bem como efluentes de indústrias de fundições e metalúrgicas existentes na região.

Estudos adicionais com outros indicadores como solo e água serão implementados com a finalidade de complementar estas informações para se ter uma avaliação mais conclusiva sobre as fontes poluidoras e os níveis de contaminação existentes naquela região.

VII– REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VANNUCCI, M., *What is so special about mangroves?*, São Carlos – SP, Braz J Biol, 61(4): 599-603; **2001**
2. MACFARLANE, G.R., BURCHETT, M.D., *Zinc distribution and excretion in the leaves of the grey mangrove, Avicennia marina (Forsk) Vierh.* Environ Exp Bot, 1999; 41: 167-175; **1999**
3. LARCHER, W., *Ecofisiologia Vegetal*. São Carlos- SP: Edit. Rima Artes e Textos, **2000**.
4. SCHAEFFER-NOVELLI, Y., *Ecossistema entre a terra e o mar*. São Paulo: Editora Carabbean Ecological Research, 1995; p. 7-21; **1995**
5. ROSS, S.M., *Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems*. In: Ross SM, Edit. Toxic Metals in Soil-Plants Systems. Chinchester: John Wiley & Sons Ltd, p. 1-25; **1994**
6. CETESB – Secretaria de Estado do Meio Ambiente, *Mapeamento dos Ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo*, **1999**
7. MARKERT, B., *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. New York – USA: V.C.H. Publishers, **1993**
8. MARKERT, B., *Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment*. In Schüürmann, G; Markert, B - Editors. Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure and Biological Effects. New York: John Wiley & Sons, Inc, p. 165-222; **1998**
9. PEDROSO, M^a de F. M.; LIMA, I. V., *Ecotoxicologia do cobre e seus compostos*, Cadernos de Referência Ambiental, vol.2, Centro de Recursos Ambientais CRA; Núcleo de Estudos Avançados do M. Ambiente (NEAMA), Salvador-Ba, **2001**
10. PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. M., *Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos*, CRA., vol.3, NEAMA, Salvador-Ba, **2001**
11. SILVA, C.S., PEDROSO, M. DE F., *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos*, CRA., vol.5, NEAMA, Salvador-Ba, **2001**
12. CARDOSO, L. M.N, CHASIN, A.A.M., *Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos*, CRA., vol.6, NEAMA, Salvador-Ba, **2001**
13. WANILSON, L.S, *Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos, Cubatão-SP*, Química Nova, **2005**

14. LACERDA, L. D. *Os manguezais do Brasil*. In: Vannucci M. Os manguezais e nós. São Paulo: Edit. da Univ. São Paulo, p. 193-203; **2003**
15. SCHULER C.A.B., ANDRADE V.C., SANTOS D.S. *O manguezal: composição e estrutura*. In: Barros, H.M.; Eskinasi-Leça, E.; Macedo, S.J.; Lima, T - Editores. Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais. Recife: Edit. Univ. da UFPE, p. 27-38; **2000**
16. KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC Press, Inc, p. 51-68; **1984**
17. AKSOY A., ÖZTÜRK M.A., *Nerium oleander L. as a biomonitor of lead and other heavy metal pollution in Mediterranean environmen*. Sci Total Environ, 205: 145-150; **1997**
18. AKSOY A., HALE W.H.G., DIXON J.M., *Capsella bursa-pastoris (L.) Medic. as a biomonitor of heavy metal*. Sci Total Environ; 226: 177-186; **1999**
19. SAMECKA-CYMERMAN A., KEMPERS A.J., *Bioindication of heavy metals in the town Wroclaw (Poland) with evergreen plant*. Atm Environ, 33: 419-430; **1999**
20. LĂCĂTUSU R., RĂUTĂ C., CĂRSTEA S., GHELASE I., *Soil-plant-man relationships in heavy metal polluted areas in Romania*, Ap Geoch, 11:105-107, **1996**
21. BAHEMUKA T.E., MUBOFU E.B., *Heavy metals in edible green vegetables grown along the sites of the Sinza and Msimbazi rivers in Dar es Salaam*. Tanzania: Food Chem, 66: 63-66; **1999**
22. NADAL M., SCHUHMACHER M., DOMINGO, J.L., *Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry*. Spain: Science of The Total Environment,; vol. 321, issues 1-3; 59-69, **2004**
23. LEWANDER, M. e outros, *Macrophytes as indicators of bioavailable Cd, Pb and Zn flow in the river Przemsza, Katowice Region*, Ap. Geoch, vol. 11, pp. 169-173, Grã Bretanha, **1996**
24. SAWIDIS, T.; CHETTRI, M.K.; PAPAIOANNOU, A.; ZACHARIADIS, G.; STRATIS, J., *A study of metal distribution from lignite fuels using trees as biological monitors*. Ecotoxicol Environ Saf, 48: 27-35; **2001**
25. HONGYU L., PROBST. A., *Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill*. China: Science Direct – Science of The Total Environment, vol. 339; issues 1-3, 153-166, **2005**
26. WASSERMAN, J.C., et. al., *Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using nêutron activation analysis*; vol. 72/2; 129-146; **2001**

27. OLIVEIRA, R. R., et. al., *Contaminação por metais pesados no sedimento e em compartimentos bióticos de manguezais da Baía de Guanabara, RJ*. Anais do IV Simpósio de Ecossistemas Brasileiros, 2-7 de abril de 1998, Águas de Lindóia (SP.), Brasil. **1998**.
28. MESJASZ-PRZYBYLOWICZ, J., PRZYBYLOWICZ, W. J., *Beam Interactions with Materials & Atoms, Nuclear Inst. And Meth. Micro-PIXE in plant sciences: Present status and perspectives*, Sul da África, In Physics Research B 189, 470-481, **2002**.
29. HOENIG M. and GUNS M.F., *Analysis of environmental and biological samples by atomic spectroscopic methods*, Quality Assurance for Environmental Analysis, Quevauviller, Maier, Griepink Editors, Elsevier Science B.B, **1995**.
30. SANTOS F^oE. e outros, *Teores de chumbo e mercúrio em cabelo de crianças residentes em Cubatão, na região sudeste do Brasil*, Revista Saúde Pública v.27, nº 2, São Paulo, **1993**
31. CHEN, C. e outros, *Metal contents of fish from culturepounds near scrap metal reclamation facilities*, Pergamon, Chemosphere 40, 65-69, Taiwan, **1999**
32. MANUAL PERKIN ELMER. *Atomic Absorptin Spectroscopy Analytical Methods*. Perking Elmer Corporation. Norwalk, CT, USA, **1996**
33. PRASAD, M.N.V.; FREITAS, H.M.O., *Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology*. Valparaíso: Eletron. J.Biotechnol, vol. 6, nº 3; **2003**
34. SILVA, P.S.C., e outros, *Distribution of U and Th decay series and rare earth elements in sediments of Santos Basin: Correlation with industrial activities*, Inst. Fr Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP., Brasil Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol 264, nº 2; 449-455; **2005**
35. CHEN, S.B., ZHU, Y.G., *Soil to plant transfer of ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²³²Th on a uranium mining impacted soil from southeastern*, Journal of Environ. Radioactivity, vol.82, issue 2, 223-236; **2005**
36. VOGEL-MIKUS, K., DROBNE D. and REGVAR M., *Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonisation of pennycress *Thlaspi praecox* Wulf. (Brassicaceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia*. Environ. Pollution, vol.133. Issue 2, pg. 233-242; **2005**
37. CANTO, EDUARDO L. do, *Minerais, minérios, metais. De onde vêm? Para onde vão?*. Edit.Moderna; **2004**