



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PLANTAS NATIVAS DO BRASIL NO
TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO E EFLUENTES INDUSTRIAIS EM
“WETLANDS” CONSTRUÍDOS**

Sylvia Maria Souza Pereira da Costa

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Co-orientadora: Profa. Dra. Silvana Calado

Supervisores no exterior: Dr. John Williams

Dra. Catherine Mant

**Tese de Doutorado
CAMPINAS - SÃO PAULO - BRASIL
JUNHO/ 2004**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PLANTAS NATIVAS DO BRASIL NO
TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO E EFLUENTES INDUSTRIAIS EM
WETLANDS CONSTRUÍDOS**

Sylvia Maria Souza Pereira da Costa

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Co-orientadora: Profa. Dra. Silvana Calado

Supervisores no exterior: Dr. John Williams

Dra. Catherine Mant

Tese apresentada à comissão de Pós-
graduação da Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Química

**Área de Concentração: Sistemas de
Processos Químicos e Informática**

CAMPINAS - SÃO PAULO - BRASIL

JUNHO/ 2004

UNIDADE	PC
Nº CHAMADA	J/UNICAMP
	C823a
V	EX
TOMBO	BC/60993
PROC.	16-117-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	22-11-04
Nº CPD	

Bib Id 333518

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C823a Costa, Sylvania Maria Souza Pereira da
Avaliação do potencial de plantas nativas do Brasil
no tratamento de esgoto doméstico e efluentes
industriais em wetlands construídos / Sylvania Maria
Souza Pereira da Costa .--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

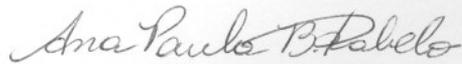
Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ecologia. 2. Escoamento urbano. 3. Resíduos
industriais. 4. Tratamento de efluentes. 5. Esgotos. I.
Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

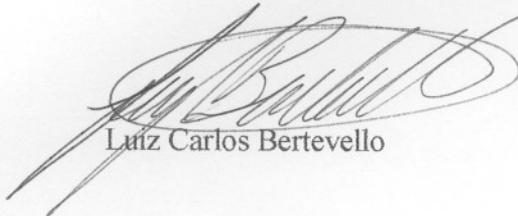
Tese de Doutorado defendida , em 04 de agosto de 2004 , por Sylvia Maria Souza Pereira da Costa e aprovada pela banca constituída pelos professores doutores:



Leonie Asfora Sarubbo



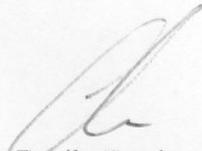
Ana Paula Brescancini Rabelo



Luiz Carlos Bertavello



Lucia Helena Innocentini Mei



Elias Basile Tambourgi

200420841

Esta versão corresponde à final da tese de doutorado defendida por Sylvia Maria Souza Pereira da Costa em 04 de agosto de 2004.



Prof Dr Elias Basile Tambourgi – orientador

A MINHA EXTRAORDINÁRIA FAMÍLIA, em especial meus pais REGINALDO e
SILVIA COSTA
que tudo me ensinaram durante toda a minha vida

E a minha grande amiga
LEONIE ASPORA SARUBBO

À MINHA EXTRAORDINÁRIA FAMÍLIA, em especial meus pais **REGINALDO e**
SICIÔNIA COSTA
que tudo me ensinaram durante toda a minha vida

E a minha grande amiga,
LEONIE ASFORA SARUBBO

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	I
LISTA DE ABREVIATURAS	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. PERSPECTIVAS DE CONTROLE DA POLUIÇÃO AMBIENTAL NO BRASIL	5
2.2. ÁGUAS RESIDUÁRIAS	7
2.2.1. Esgoto Doméstico	8
2.2.2. Águas Residuárias Industriais	10
2.3. PLANTAS TROPICAIS	13
2.4. WETLANDS	17
2.4.1. Sistema GBH (“Reed Bed”)	20
2.4.2. Uso do “Reed Bed” no Tratamento de Esgoto e Cromo	22
3. OBJETIVOS	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS	25
4.1.1. “Reed Bed”	25
4.1.2. Casa de Vegetação	26
4.2. PLANTAS ESTUDADAS	27
4.3. EFLUENTES UTILIZADOS	29
4.3.1. Solução Long Ashton (Nutrientes)	29
4.3.2. Esgoto	30
4.3.3. Cromo	31
4.3.4. Hidrocarbonetos	31

4.4. OPERAÇÃO DOS SISTEMAS.....	31
4.5. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	34
4.5.1. Determinação do pH.....	34
4.5.2. Determinação dos Sólidos Suspensos.....	34
4.5.3. Determinação de Amônia, Fosfato e Nitrato.....	34
4.5.4. Determinação de DBO e DQO.....	35
4.5.5. Determinação da DBO por Respirimetria.....	36
4.5.6. Determinação de Cromo.....	37
4.5.7. Quantificação de Hidrocarbonetos.....	40
4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. REMOÇÃO DOS NUTRIENTES NO ESGOTO.....	42
5.1.1. Análises de Componentes Principais.....	42
5.1.2. Eficiência de Remoção dos Parâmetros Físicos e Químicos do Esgoto.....	47
5.2. REMOÇÃO DE CROMO.....	50
5.2.1. Alterações Visuais Observadas nas Plantas Estudadas.....	50
5.2.2. Respirometro.....	50
5.2.3. Remoção de Cromo do Efluente.....	51
5.2.4. Acúmulo de Cromo nas Plantas.....	55
5.2.5. Cromo Total nos Sistemas de Wetlands.....	60
5.3. BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS.....	61
5.3.1. População Microbiana.....	61
5.3.2. Plantas.....	63
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
ANEXO	

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por me fazer existir e me permitir concluir mais uma etapa em minha carreira profissional.

A Siciônia Costa, minha mãe, por todo incentivo e carinho sempre dedicado em todas as etapas da minha vida

A minha grande amiga, Leonie Asfora Sarubo, companheira inseparável de mais de vinte anos, confidente, colega, amiga, irmã, todas as palavras são poucas para expressar a minha enorme e eterna gratidão pela confiança depositada, amizade, carinho e sobretudo espírito de companheirismo. Muito obrigada mesmo minha grande amiga PIRURU!!!!!!!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, pela oportunidade única em desenvolver este trabalho na UNICAMP, pelo incentivo, apoio e sobretudo pela consideração.

A minha co-orientadora, Prof. Dra. Silvana Calado, como professora e amiga, pelas grandes idéias e pela grande ajuda, abrindo os meus caminhos proporcionando novos conhecimentos, e pela atenção e incentivo no decorrer deste trabalho.

Aos meus supervisores no exterior, Dr. John Williams e Dra. Catherine Mant por toda atenção concedida e conhecimentos transmitidos.

Ao IPA, em especial ao meu grande amigo Dr. José Nildo Tabosa, que tão gentilmente colaborou imensamente com este trabalho fornecendo as plantas para estudo e com suas mensagens tão incentivadoras que muito me ajudaram em momentos difíceis.

As minhas amigas de república, Nicole Anlicoara e Tânia Maria, pela maravilhosa acolhida, pelos muitos momentos compartilhados e pela consolidação de novas amizades.

A Cássia Corradini que foi como anjo em minha vida sem a qual muitas das minhas metas não teriam sido alcançadas.

Ao meu amigo Tee Han que muito me ajudou na minha permanência em Portsmouth.

Ao amigo especial Jose Alberto Pereira de Aguiar que sempre me incentivou ao longo da minha carreira.

A CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro no decorrer do curso, na forma de bolsa “sanduíche” no período de 2002 à 2003 e bolsa de Doutorado no período de 2000 à 2002 respectivamente.

A Dominic Fox, meu grande amor, que eu tive a sorte e felicidade de encontrar no decorrer deste trabalho.

À Minha maravilhosa família, Reginaldo meu pai, Siciônia, minha mãe, João Marcello, Flávia e Maria Tereza, meus irmãos, Sylvia, minha avó e Del Angeli, minha tia do coração, por todo amor recebido, pelo incentivo, apoio e participação ao longo de toda esta caminhada.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)

DQO: Demanda química de oxigênio (mg/L)

ABES: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária

IBGE: Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ETE: Estação de tratamento de esgoto

COT: Carbono orgânico total

GBH: Gravel Bed Hydroponic

PVC: (Poli) Cloreto de Vinila

C10: Decano

C12: Dodecano

C16: Hexadecano

C18: Octadecano

C22: Docosano

SS: Sólidos suspensos

ACP: Análise das Componentes Principais

PC1: Primeira componente principal

PC2: Segunda componente principal

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 – Distribuição aproximada dos sólidos de esgoto (em termos de concentração).....	9
Figura 2.2 – Funcionamento de um “Reed Bed”.....	21
Figura 2.3 – GBH (Reed Bed) em escala real.....	21
Figura 4.1 – Reed Bed piloto (A) e sistemas utilizados (B).....	26
Figura 4.2 – Casa de vegetação (A) e aquecedores utilizados (B).....	26
Figura 4.3 – <i>Pennisetum purpureum</i> com uma semana (A), com três meses (B) e adulto (C).....	27
Figura 4.4 – <i>Brachiaria decumbens</i> recém-plantada (A), com uma semana (C) e adulta (B).....	28
Figura 4.5 – <i>Pennisetum graucum</i> adulto.....	28
Figura 4.6 – <i>Phragmites australis</i>	29
Figura 4.7 – Fluxograma de operação dos sistemas Reed Bed.....	33
Figura 4.8 – Amostra de cromo.....	37
Figura 4.9 – Amostras das plantas estudadas.....	38
Figura 4.10 – Amostras digeridas.....	38
Figura 4.11 – Amostras filtradas.....	39
Figura 4.12 – Biofilmes e pedregulhos analisados.....	39
Figura 4.13 – Extração das amostras.....	40
Figura 5.1 – “Loadings” das duas primeiras componentes principais do <i>P. purpureum</i>	43
Figura 5.2 – Escores das duas primeiras componentes principais do <i>P. purpureum</i>	44
Figura 5.3 – “Loadings” das duas primeiras componentes principais da <i>P. australis</i>	45
Figura 5.4 – Escores das duas primeiras componentes principais da <i>P. australis</i>	45
Figura 5.5 – Quantidade de oxigênio consumido em função do tempo por bactérias em amostras de esgoto contendo diferentes concentrações de	

cromo (0, 5, 10, 20, 30, 40 ppm).....	51
Figura 5.6 a, b, c, d – Redução da concentração de cromo em função do tempo para <i>P.purpureum</i> (E), <i>P. australis</i> (P), <i>B. decumbens</i> (B) e controle na primeira e última semana de experimento.....	52
Figura 5.7 – Redução de cromo (10ppm) na primeira hora de experimento.....	53
Figura 5.8 – Concentração de cromo nas folhas e caules do <i>P. purpureum</i> , <i>P. australis</i> e <i>B. decumbens</i> utilizadas nos experimentos.....	57
Figura 5.9 – Conteúdo de cromo da biomassa do <i>P. purpureum</i> , <i>P. australis</i> e <i>B. decumbens</i> utilizadas nos experimentos.....	58
Figura 5.10 – Concentração de cromo nas raízes das plantas utilizadas nos experimentos.....	59
Figura 5.11 – Conteúdo de cromo nas raízes das plantas utilizadas nos experimentos.....	59
Figura 5.12 – Quantidade de oxigênio consumido em função do tempo por bactérias em amostras contendo decano (C10), dodecano (C12), hexadecano (C16), e octadecano (C18).....	62
Figura 5.13 – Redução do decano (C10), dodecano (C12), hexadecano (C16) e docosano (C22) em função do tempo para espécie <i>P. purpureum</i>	63
Figura 5.14 – Redução do decano (C10), dodecano (C12), hexadecano (C16) e docosano (C22) em função do tempo para espécie <i>B. decumbens</i>	64
Figura 5.15 – Redução do decano em função do tempo para as espécies <i>P. purpureum</i> e <i>B. decumbens</i>	65
Figura 5.16 – Redução do dodecano em função do tempo para as espécies <i>P. purpureum</i> e <i>B. decumbens</i>	65
Figura 5.17 – Redução do hexadecano em função do tempo para as espécies <i>P. purpureum</i> e <i>B. decumbens</i>	66

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 – Vantagens e limitações da Fitorremediação.....	14
Tabela 4.1 – Solução Long Ashton.....	30
Tabela 5.1 – Correlações do <i>P. purpureum</i> ($p < ,05000$ N=10).....	44
Tabela 5.2 – Correlações da <i>P. australis</i> ($p < ,05000$ N=10).....	
Tabela 5.3 – Variância das duas primeiras componentes principais do <i>P. purpureum</i> (EPC) e <i>P. australis</i> (PPC).....	46
Tabela 5.4 – Resultados médios da redução dos parâmetros físicos e químicos do esgoto.....	48
Tabela 5.5 – Tempo necessário para a concentração de cromo no efluente atingir o limite ideal de lançamento de 0,5 mg/L.....	55
Tabela 5.6 – Cromo remanescente nos sistemas de wetlands.....	61

RESUMO

Três gramíneas tropicais, *P.purpureum*, *B. decumbens* e *P. graucum* e uma planta nativa da Inglaterra, *P.australis*, foram utilizadas em sistemas pilotos de "Reed Bed" recebendo diferentes tipos de águas residuárias. Dez sistemas pilotos, formados por dois tanques de PVC (30cm x 32cm x 27cm) foram inicialmente alimentados com uma solução nutriente Long Ashton por aproximadamente uma semana, seguido de esgoto por oito semanas, cromo por mais oito semanas e hidrocarbonetos por quatro semanas. O esgoto adicionado aos sistemas apresentava uma DQO em torno de 400 mg/L. As concentrações de cromo variaram entre 10-20 ppm dependendo da fase do experimento. Concentrações de 0,1% de decano, dodecano, hexadecano, octadecano e docosano, foram utilizadas na preparação do efluente contendo hidrocarbonetos. Análises de pH, DQO, DBO, sólidos suspensos, amônia, fosfato, nitrato, cromo e hidrocarbonetos foram realizadas no decorrer de todo o experimento. Os resultados obtidos mostraram que o *P. purpureum* e a *B. decumbens* alcançaram reduções em termos de DBO de 91% para o esgoto e 97% em termos de DQO para o efluente contendo cromo. Remoções de até 99,6% no percentual de cromo no efluente foram observadas após 24 horas de tratamento, embora o potencial de remoção destas duas plantas tenha sido evidenciado logo após a primeira hora do experimento, quando a *P. purpureum* apresentou índices de remoção de 78,1% e a *B. decumbens* índices de 68,5%. Ambas as plantas foram tolerantes às concentrações de cromo às quais foram submetidas, embora o *P. purpureum* tenha apresentado um crescimento mais satisfatório e maior biomassa. Os hidrocarbonetos foram degradados de maneira similar pelo *P. purpureum* e *B. decumbens*, apresentando remoções de até 99% para o decano, dodecano e hexadecano e 94% para o octadecano e docosano, sugerindo assim um grande potencial fitorremediador para tais plantas. Por outro lado, o *P. graucum* não se adaptou as condições às quais foi submetido, não crescendo adequadamente enquanto que a *P. australis* mostrou ser inviável para fitorremediação em ambientes tropicais. Os resultados obtidos neste trabalho revelam o potencial das plantas tropicais *P. purpureum* e *B. decumbens* como fitorremediadoras, as quais podem representar uma alternativa econômica para a redução da poluição

ambiental provocada por efluentes industriais nos países em desenvolvimento, sobre tudo em países tropicais como o Brasil.

ABSTRACT

Three tropical grasses, *P. purpureum*, *B. decumbens* and *P. graucum*, and a native plant of England, *P. australis*, were used in pilot Reed Bed systems receiving different types of wastewater. 10 pilot systems, made from two PVC tanks (30 cm x 32 cm x 27 cm), were initially fed with a Long Ashton nutrient solution for approximately one week, followed by sewage for eight weeks, chromium for a further eight weeks and hydrocarbons for four weeks. The sewage added showed a COD of about 400 mg/L. Concentrations of Chromium varied between 10-20 ppm, depending on the phase of the experiment. A concentration of 0.1% of decane, dodecane, hexadecane, octadecane and docosane was used to prepare hydrocarbon wastewater. An analysis of pH, COD, BOD, SS, ammonia, phosphate, nitrate, chromium and hydrocarbons were made during the entire experiment. The results obtained showed that the *P. purpureum* and *B. decumbens* achieved a reduction in terms of BOD of 91% for sewage and 97% in terms of COD for effluent containing chromium. Reductions of up to 99.6% in percentage of chromium in the effluent were observed after 24 hours of treatment, however the potential for reduction of these two plants was seen after the first hour of the experiment, when the *P. purpureum* showed reduction indices of 78.1% and the *B. decumbens* indices of 68.5%. Both plants were tolerant of the chromium concentration that they were given, however *P. purpureum* showed greater growth and larger biomass. The hydrocarbons were degraded in a similar way for *P. purpureum* and *B. decumbens*, showing reductions up to 99% for decane, dodecane, hexadecane and 94% for octadecane and docosane, suggesting a large potential for phytoremediation for these plants. On the other hand, *P. graucum* did not adapt to the given conditions and did not grow very well. *P. australis* showed that it was not suitable for the phytoremediation in tropical environments. The results obtained in this work show a potential of tropical plants *P. purpureum* and *B. decumbens* for phytoremediation, which can represent an economical alternative to reduce the levels of environmental pollution caused by wastewater in developing countries, especially in tropical countries like Brazil.

1. INTRODUÇÃO

A geração de um resíduo industrial que não atenda às condições que lhe são impostas para lançamento “*in natura*”, exige sua alteração, isto é, seu tratamento, pois este não pode ser acumulado indefinidamente no local em que é produzido. O lançamento de resíduos na atmosfera, na água ou no solo caracteriza, assim, a poluição ambiental (NASCIMENTO, 1996).

A poluição do meio ambiente tornou-se, especialmente nas últimas décadas, assunto de interesse público, tanto nos países desenvolvidos, como nos países em desenvolvimento, ou seja, não são apenas os países desenvolvidos que vêm sendo afetados pelos problemas ambientais; as nações em desenvolvimento também vêm sofrendo os graves impactos da poluição. Isso decorre de um rápido crescimento econômico associado à exploração de recursos naturais até então intocáveis. Ao lado dos crescentes problemas provocados pela poluição do meio ambiente, estão os processos de produção utilizados para extrair matérias-primas e para transformá-las numa multiplicidade de produtos para fins de consumo em grande escala (COSTA, 2000).

Os lançamentos de efluentes líquidos podem resultar em variações nas características de um curso d'água como pH, temperatura, composição e concentração de cada componente, trazendo conseqüências drásticas para os seres vivos que dependem direta ou indiretamente deste curso d'água (NASCIMENTO, 1996).

Neste contexto, o Brasil, país em desenvolvimento que mais tem atraído a atenção internacional, destaca-se pela ameaça de poluição e desmatamento dos seus diversificados ecossistemas, inclusive o de maior biodiversidade do planeta, o amazônico ([http:// WWW.GEOCITIES.COM](http://WWW.GEOCITIES.COM)).

O agravamento dos problemas ambientais no país está ligado à industrialização, iniciada na década de 50, ao modelo agrícola monocultor e

exportador instituído desde os anos 70, à urbanização acelerada e à desigualdade sócio-econômica. Nas grandes cidades, dejetos humanos e resíduos industriais saturam a deficiente rede de saneamento básico e envenenam águas e solos. Gases liberados por veículos e fábricas, além das queimadas no interior, poluem a atmosfera (COSTA, 2000).

A maioria dos rios do nordeste brasileiro são altamente contaminados. Estes recebem uma descarga poluída com esgotos, resíduos de agricultura e efluentes industriais aumentando desta forma os teores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), inviabilizando suas utilizações. Durante as estações secas estes rios se transformam em canais abertos para o transporte de esgoto caracterizado por uma alta turbidez, cor escura e odor desagradável, constituindo-se num veículo transmissor de várias doenças. O problema agrava-se uma vez que a maioria dos rios urbanos corre para os lagos utilizados para recreação, pesca e abastecimento das comunidades e indústrias locais (BENN & MCAULIFFE, 1981).

O tratamento das águas residuárias, entretanto, é dispendioso e muitos países pobres utilizam apenas um tratamento primário, podendo este ser biológico, químico (oxidação) ou constituído por processos físico-químicos (ALVES et al., 1993).

Em função da realidade sócio-econômica de regiões como o nordeste, é essencial o uso de tecnologias adequadas e de baixo custo, ou seja, sistemas de tratamento que tenham uma concepção simples, equipamentos e instalações não sofisticados, baixo consumo de energia e alto grau de eficiência (FORESTI et al., 1999; CHERNICHARO, 1997).

Dentre os resíduos industriais lançados nos rios brasileiros, destacam-se os provenientes da indústria do couro, caracterizados pela forte alcalinidade e alta demanda de oxigênio (DQO). Considerando que o Brasil está entre os cinco

maiores produtores de couro do mundo, concentrando a maior produção no estado do Rio Grande do Sul, com 185 indústrias que fabricam 14 milhões de quilos de pele por ano, estima-se que cerca de 14 milhões de metros cúbicos de águas residuárias sejam geradas por ano no país (KOETZ et al., 1995).

A quantidade de águas residuárias produzidas por um curtume variam entre 30-50L por quilograma de pele processada. Do total dos efluentes, cerca de 10% corresponde ao estágio de fabricação do curtume e o restante remanescente corresponde às demais etapas do processo (neutralização, tintura, lavagem, etc.) (PADILHA & TAVANI, 1999).

Os efluentes de curtume são, de um modo geral, tratados biologicamente para a remoção da fração orgânica antes do lançamento nos corpos receptores (SONG, 2000). Estes tratamentos, entretanto, não removem o cromo a níveis considerados suficientes, ou seja, 0,5 mg/L. Resinas trocadoras de íons (KOCOAIBA & AKCIN, 2002), osmose reversa (HAFEZ et al., 2002) e eletrólise (VLYSSIDES & ISRAILIDES, 1997) têm sido investigados como métodos de alta purificação, embora representem um elevado custo e sejam considerados inviáveis para utilização em pequeno porte e em países em desenvolvimento.

Muitos efluentes industriais também contêm misturas de hidrocarbonetos que são atualmente tratados com técnicas que em sua maioria, são incapazes de eliminar completamente estes compostos (SCHOLZ & FUCHS, 2000).

A fitorremediação, tecnologia que vem despertando grande interesse mundial, surge, neste contexto, como uma alternativa para o tratamento de efluentes (KHAN, 2001). A fitorremediação de solos poluídos com efluentes de curtume têm sido investigadas, mostrando um grande potencial de aplicação (KHAN, 2001; MANT, 2001; SALT et al., 1998; RASKIN et al., 1997).

Os “wetlands” têm sido recentemente utilizados com sucesso no tratamento de vários tipos de águas residuárias (SHUTES et al., 2001; PLATZER, 2000; HUSBAND et al., 2000; BULC et al., 1997).

Os “Wetlands” artificiais podem ser uma alternativa de extrema importância no tratamento de águas poluídas, pois utilizam processos naturais. A simplicidade de “design”, operação e manutenção os tornam, atualmente, a mais promissora tecnologia para aplicação nos países em desenvolvimento. Em adição, regiões tropicais apresentam clima favorável para uma excelente performance com o uso dos “wetlands” (HARBEL,1999).

Considerando o exposto inicial, a finalidade da presente pesquisa foi investigar o potencial de “wetlands” construídos (“Reed Bed”) na fitorremediação de cromo, hidrocarbonetos e esgoto utilizando três espécies de plantas tropicais, o *Pennisetum purpureum* a *Brachiaria decumbens* o *Pennisetum graucum* e uma espécie global, *Phragmites australis*, nos sistemas em estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PERSPECTIVAS DE CONTROLE DA POLUIÇÃO AMBIENTAL NO BRASIL

É de conhecimento amplo a crise que atravessa o saneamento no Brasil, conforme identificado pelas pesquisas realizadas pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES) e pelo IBGE (Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) no final dos anos 80 e início dos anos 90 (BARROS et al., 1995). Os dados referentes ao esgotamento sanitário são alarmantes, indicando índices de cobertura da população, por redes coletoras de esgoto, de apenas 30% e um percentual de municípios que possuem estações de tratamento inferior a 10%. Mesmo nos municípios que se incluem nesta pequena parcela, em geral as estações de tratamento existentes atendem a apenas uma parte da população; e muitas vezes as eficiências são reduzidas e os problemas operacionais são freqüentes (BARROS et al., 1995).

Embora se registrem progressos no setor das técnicas de controle da poluição para vários desses campos da indústria de transformação e extração, ainda não se chegou, é preciso reconhecer, a métodos que propiciem um controle absoluto. É conveniente adotar medidas de controle, a fim de assegurar a não ocorrência de prejuízos irreparáveis, sob o ponto de vista do meio ambiente, mesmo nas áreas menos desenvolvidas.

O nível de controle necessário ou imposto, é freqüentemente definido em termos da melhor tecnologia disponível, cuja determinação depende de dois fatores primordiais: informação disponível e condições econômicas. Entretanto, a fim de identificá-la e aplicá-la, é indispensável contar com informações que definam as condições de aplicabilidade e desenvolvimento da tecnologia de controle de poluição.

Esta informação não está limitada à caracterização qualitativa dos efluentes, mas deve também abranger uma ampla variedade de dados relativos a

novos processos de produção menos poluidores, progressos em pesquisas, custos de controle e etc. Por sua vez, as considerações econômicas exercem um grande papel, quando se trata de definir a melhor tecnologia disponível. A definição da melhor tecnologia disponível é influenciada, até certo ponto, por fatores relativamente independentes das necessidades de controle da poluição.

No meio econômico, certos fatores nacionais ou regionais, como a capacitação da mão-de-obra, custos de energia, e outros aspectos também desempenham um importante papel, quando se trata de decidir se uma tecnologia é ou não viável. A necessidade de uma informação técnica vital e de análise econômica traz uma grande responsabilidade para os governos dos países em desenvolvimento que desejam controlar e regularizar os problemas da poluição industrial. Na maior parte dos casos, não se dispõe de dados relativos aos processos industriais, especialmente no que toca às novas indústrias que possam estar se instalando no país.

Muitas empresas de grande porte tendem a se transferir para áreas sem padrões rígidos de controle que, na busca de investimentos econômicos, não fazem uso rigoroso das leis ambientais. A falta de exigência, em relação ao controle, na maioria desses países em desenvolvimento, implica em que a tecnologia existente seja aceitável, havendo assim pouco ou nenhum incentivo por parte das empresas, a fim de desenvolver novas tecnologias menos poluentes e mais adequadas. Um outro problema é a escassez, na maioria das empresas nacionais, de peritos e de recursos capazes de fazer frente aos problemas da poluição ambiental.

A maioria das empresas nacionais não estão aptas para efetuar pesquisas destinadas ao desenvolvimento de novos processos ou para a aquisição de equipamentos de controle que garantam que os resíduos industriais e emissões poluidoras se mantenham dentro de limites aceitáveis e seguros. Apesar da existência de legislação, há ainda uma carência muito grande de fiscalização e controle adequado, por parte das agências ambientais.

2.2. ÁGUAS RESIDUÁRIAS

As águas residuárias podem ser definidas como uma combinação de resíduos diluídos em água, removidos de residências, instituições, estabelecimentos comerciais e industriais, junto a águas subterrâneas, superficiais ou pluviais que possam estar presentes (METCALF & EDDY, 1991).

Muitos produtos orgânicos são descartados diariamente, provenientes de esgoto domésticos, efluentes industriais, atividades agropecuárias, produtos farmacêuticos, descartes de laboratórios, curtume, refinarias de petróleo etc.

O lançamento de compostos orgânicos em corpos receptores pode causar sérias conseqüências, comprometendo sua qualidade. É bastante conhecido o crescimento de bactérias oxidativas com o aumento da concentração de matéria orgânica biodegradável, com conseqüente aumento de consumo de oxigênio. Um curso d'água desprovido de oxigênio dissolvido ocasiona a destruição dos organismos aeróbios e praticamente impossibilita o uso de suas águas para múltiplos usos e finalidades.

As águas doces, salobras e salinas do território brasileiro são protegidas pela legislação brasileira, Portaria 36/GM de 18 de junho de 1996, deliberado pelo CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE.

De acordo com VON SPERLING (1995), as águas residuárias geradas em toda a sociedade urbanizada são basicamente originadas de três fontes distintas:

- Esgoto Doméstico
- Águas de infiltração
- Águas residuárias industriais

O objetivo principal do tratamento de esgoto é corrigir as suas características indesejáveis, de forma tal que sua disposição final esteja de acordo com os critérios definidos pela legislação ambiental. As águas de infiltração em geral são consideradas como constituinte menor dos esgotos sanitários, cujo componente maior é o esgoto doméstico.

2.2.1. Esgoto Doméstico

A composição e a concentração dos diversos constituintes que conferem ao esgoto propriedades físicas, químicas, ou biológicas indesejáveis dependem até certo ponto dos costumes sócio-econômicos da população contribuinte.

A água encanada em primeiro lugar, pode variar sua dureza de “água muito mole” (aproximadamente 40 mg/L de sólidos dissolvidos) até muito dura (aproximadamente 500 mg/L de sólidos dissolvidos). A esta água será adicionada durante o seu uso, urina, fezes, papel, sabão, constituintes de detergentes sintéticos, restos de alimentos, terra, graxa, cosmético e outros dejetos. Tudo isso é misturado nos esgotos, e quando o sistema é combinado será diluído nas épocas chuvosas pelas águas pluviais que contêm areia, sal, óleo, fuligem e outros poluentes lavados das superfícies impermeáveis. A turbulência dos esgotos tende a desagregar papéis e fezes de tal modo que ao chegar a ETE (estação de tratamento de esgoto) o resultado é uma suspensão pardo-acinzentada (BENN & McAULLIFFE, 1981).

A vazão de esgoto doméstico é normalmente calculada com base na vazão de água fornecida a respectiva localidade, ou seja, é função do consumo de água.

O projeto de uma estação de tratamento de esgoto exige a consideração dos valores mínimos, médios e máximos de vazão, por razões hidráulicas e de processo (VON SPERLING, 1995).

Invariavelmente, os objetivos do tratamento de esgoto incluem a remoção dos sólidos e do material orgânico (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). Todos os

contaminantes da água, com exceção dos gases dissolvidos contribuem para carga de sólidos (VON SPERLING,1995). A Figura 3.1 mostra a carga de sólidos contida no esgoto bruto.

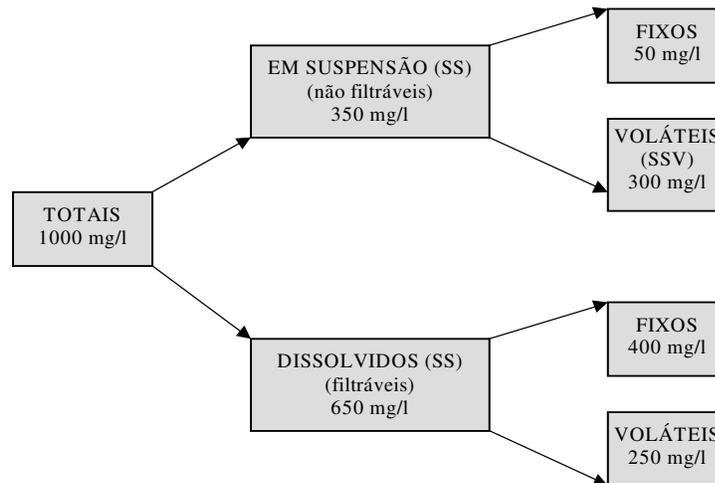


Figura 2.1 – Distribuição aproximada dos sólidos de esgoto bruto (em termos de concentração)

A matéria orgânica presente nos esgotos domésticos é o principal problema de poluição das águas. As substâncias presentes nos esgotos são constituídas principalmente por (PESSOA & JORDÃO,1982):

- Compostos de proteínas
- Carboidratos
- Gordura e óleos
- Uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas e outros em menores quantidades

Não se faz necessário caracterizar cada uma dessas substâncias orgânicas, uma vez que a multiplicidade de formas e compostos em que as mesmas podem se apresentar traria uma grande dificuldade na determinação em

laboratório. Dessa forma são adotados métodos diretos ou indiretos para a determinação da matéria orgânica presente nos esgotos.

Os métodos diretos são medições do consumo de oxigênio e são expressos como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os métodos indiretos são medições do carbono orgânico, expresso em carbono total (COT) (VON SPERLING,1995).

É difícil estimar-se a vazão de água que se infiltra na rede de esgoto. Ela depende da quantidade de chuvas, da topografia e natureza do solo, da eficiência da drenagem urbana e da condição da rede de esgoto (METCALF & EDDY,1991).

2.2.2. Águas Residuárias Industriais

O tratamento das águas residuárias industriais é muito mais complexo e difícil que o tratamento de esgoto doméstico. Regulamentos federais, estaduais e municipais cada vez mais rigorosos proíbem ou limitam a poluição de lagos e rios.

A contribuição das águas residuárias no esgoto total, depende do tamanho e da natureza das indústrias que descartam seus efluentes na rede de esgoto (VAN HAANDEL & LETTINGA,1994). Em função da diversidade industrial, os efluentes gerados possuem maior ou menor concentração de matéria orgânica, material tóxico, metais pesados, etc.

Estudos técnicos e econômicos são necessários visando determinar a forma mais eficaz e menos dispendiosa de cumprir os requerimentos legais. Em muitos casos, o tratamento tem que ser forçosamente particular, em virtude da grande diversidade de rejeitos químicos provenientes das fábricas (SHREVE & BRINK, 1977). Adotam-se procedimentos gerais como a neutralização dos rejeitos ácidos e básicos, mas muitos rejeitos recebem tratamento na própria indústria, visando à recuperação de materiais valiosos e de subprodutos. Algumas indústrias ainda lançam seus efluentes nos rios, estuários ou no solo, ou então

são descarregados na rede de esgoto, quando permitidos, e em geral são precedidos de um pré-tratamento no local da indústria.

Os solos e águas ao redor do mundo vêm sendo contaminados com metais pesados em virtude de várias atividades humanas. A “movimentação” destes metais na cadeia alimentar tornou-se um grande perigo para a saúde humana (KHAN, 2001).

Devido a não eliminação natural dos metais, estes se acumulam no meio ambiente e, por sua vez, são consumidos pelos animais e, seguindo a cadeia alimentar, chegam a ser consumidos pelo homem.

Dentre os metais, o cromo apresenta um grande potencial poluidor e carcinogênico, tendo uma produção mundial de 10^7 ton/ano (CERVANTES et al., 2001).

Os sais de Cr^{3+} são muito utilizados nas indústrias de curtume, porém apenas 60% do total deles reagem com o couro (FABIANI et al,1996). Os 40% restantes são retidos nos efluentes líquidos e sólidos do processo (FABIANI et al.,1996). A função do cromo na fabricação de curtume é de formar com o colágeno polipeptídico, um dos componentes do couro, uma camada protetora que previne a penetração da água nos poros do couro evitando assim a putrefação do mesmo.

Em virtude da posição de destaque que o Brasil ocupa na produção de couro, a quantidade de águas residuárias provenientes destas indústrias chega à cerca de 14 milhões de metros cúbicos por ano.

O cromo é um metal de transição do grupo VI-B da tabela periódica. Embora possa existir em vários estados de oxidação, a forma mais estável e comum é a trivalente Cr (III) e a hexavalente Cr (VI) que apresentam propriedades químicas diferentes (MCGRATH & SMITH, 1990).

O Cr (VI) é considerada a forma mais tóxica do cromo e é usualmente associada com oxigênio como cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). O Cr (III) encontra-se usualmente em forma de óxidos, hidróxidos e sulfatos, e é mais estável se comparado com o Cr (VI). O Cr (VI) é um forte agente oxidante e na presença de matéria orgânica é reduzido a Cr (III). Esta transformação é rápida e ocorre em ambientes ácidos. O Cr (III) também pode ser oxidado a Cr (VI) na presença de excesso de oxigênio sendo transformado na forma mais tóxica.

Os efluentes originados de curtume apresentam uma grande quantidade de compostos orgânicos de alta toxicidade e difícil quebra como os compostos polifenólicos e uma grande quantidade de compostos inorgânicos como sulfetos e cromo que são inibidores de qualquer tipo de tratamento biológico (VLYSSIDES & ISRAILIDES, 1997). Cerca de cem (100) diferentes substâncias químicas (350.000 ton/ano) são encontradas nestes efluentes.

De acordo com VLYSSIDES & ISRAILIDES (1997), não existe um método universal eficiente para o tratamento do cromo.

No passado, os metais eram removidos das águas por processos que envolviam coagulação e floculação, resinas trocadoras de íons, carbono ativado e processos eletroquímicos. Estes processos eram normalmente seguidos de acumulação dos metais e incineração dos mesmos (BUTTLER,1991).

Tratamentos convencionais são relativamente ineficientes para a remoção de metais em efluentes industriais (RASKIN et al.,1997). Tais processos convencionais incluem basicamente a sedimentação em tanques para a remoção das partículas pesadas, filtração biológica e digestão por lodos ativados. Lagoas de estabilização são freqüentemente aplicadas em países de clima quente.

Todos estes tratamentos convencionais, com exceção das lagoas de estabilização, são caros e requerem habilidade específica para operação e manutenção. Os processos convencionais quando utilizados nos países em

desenvolvimento apresentam muitos problemas e altos custos, sendo estes os mais variados possíveis.

De acordo com BUTLER (1991) tem sido discutido que sistemas de tratamentos convencionais para a eliminação de metais não apresentam boa praticidade em países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, e que a aplicação de “wetlands” artificiais é o sistema ideal para estes tipos de águas residuárias.

2.3. PLANTAS TROPICAIS

A fitorremediação é definida como sendo o uso de sistemas vegetais e sua microbiota com a finalidade remover, capturar ou degradar substâncias tóxicas do ambiente (SALT et al,1998).

A fitorremediação dos metais pode ser dividida em quatro mecanismos:

- Fitoextração – absorção e acumulação dos metais nos tecidos das plantas
- Fitoadsorção – adsorção dos metais no sistema radicular, imobilizando os contaminantes
- Fitoestabilização – liberação para o solo de oxigênio e outros compostos, que podem imobilizar os metais.
- Rizorremediação – estimulação da biorremediação por fungos ou outros microrganismos localizados no sistema solo-raiz.

Algumas vantagens e limitações com o uso da fitorremediação podem ser vistas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Vantagem e limitações da Fitorremediação

Vantagens	Limitações
Baixo custo	Os metais não são remediados, se não estiverem ao alcance das raízes
Melhoria da paisagem	Tecnologia ainda em desenvolvimento e portanto, ainda não aceita por organismos reguladores
Reduzido impacto ambiental	Tratamento mais lento que as técnicas físico-químicas tradicionais (dura pelo menos o tempo de crescimento da planta)
Aceitação pelo público	Se a concentração de metais é muito tóxica, a vegetação pode não se desenvolver
O produto final (a planta) pode ser valorizado economicamente. Possibilidade de reciclagem dos metais	Conhece-se pouco sobre o cultivo, a genética, a reprodução e as doenças das plantas fitorremediadoras
Processo mais facilmente controlado do que com os microrganismos	Pode haver propagação da contaminação na cadeia alimentar se as plantas acumuladoras forem ingeridas por animais
Tecnologia que fornece a sua própria energia (pela fotossíntese)	Se as plantas liberarem compostos que permitam o aumento da mobilidade dos metais estes em vez de serem depois assimilados pelas plantas podem ser “lavados” para as águas subterrâneas
A colheita das plantas que acumulam os metais pesados é fácil de realizar com a tecnologia existente	As plantas são, em geral, seletivas no metal a remediar, embora possam ocasionalmente remediar mais do que um metal

De acordo com MULGREW & WILLIAMS (2000), estudos comprovaram que espécies vegetais vêm sendo utilizadas como bioindicadores e bioacumuladores de vários poluentes, retirando do ar, solo e água muitos deles, diminuindo assim seus índices no meio ambiente. Esta taxa de diminuição irá depender de fatores como clima, natureza dos poluentes e características dos vegetais.

Para os metais pesados, nem sempre a alta concentração dos mesmos no meio ambiente indica uma alta bioacumulação pelas espécies vegetais, uma vez que a interpretação dos resultados pode ser complicada e ainda não se encontra totalmente esclarecido o sistema de retirada via raiz que as espécies vegetais utilizam (MULGREW & WILLIAMS, 2000).

A acumulação de metais pelas plantas só é eficiente se o contaminante for depois removido do solo, através, por exemplo, da colheita da matéria vegetal. Se a maior parte dos metais pesados capturados se localizar na parte aérea das plantas, a colheita poderá ser realizada utilizando os métodos de agricultura tradicionais.

Em geral, é necessário colher as plantas antes da queda das folhas ou antes da sua morte e decomposição de modo que os contaminantes não se dispersem ou retornem ao solo. Depois da colheita, a biomassa deverá ser processada para extração e recolha da maior parte dos metais. Para alguns metais, o valor dos mesmos extraídos pode incentivar a remediação (MANT, 2001).

Alternativamente, o volume ou o peso da biomassa pode ser reduzido por meio de processos térmicos, físicos, químicos ou microbianos. No caso da queima das plantas, por exemplo, a energia produzida representa uma valorização econômica do processo. As cinzas podem ser tratadas como um minério, do qual pode ainda ser extraída a contaminação metálica, especialmente se as cinzas estiverem enriquecidas em apenas um ou dois metais.

Algumas espécies de vegetais são apropriadas para fitorremediação (Dushenkov et al., 1995). Plantas que são cultivadas hidroponicamente desenvolvem sistemas de raízes maiores, propiciando uma maior área de superfície para absorção dos poluentes (MANT, 2001).

O território brasileiro é rico em espécies vegetais com grande potencial para fitorremediação e hidroponia; entretanto, estas espécies ainda são pouco exploradas e poucos estudos existem no que diz respeito a seus potenciais como fitorremediadoras.

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) é uma gramínea de porte elevado (3-5m) originário da África, onde ocorre naturalmente em vários países, desde a Guiné, no oeste, até Angola, no sul. Segundo a classificação botânica, a espécie *Pennisetum purpureum* pertence à família Graminae. Atualmente encontra-se difundido em todo o território brasileiro e é principalmente utilizado sob a forma de capineira (COSTA,1990). O *Pennisetum purpureum* apresenta uma extraordinária adaptabilidade à quase todos os climas e pode ser encontrado em altitudes que variam desde o nível do mar até 2000m (TCACENCO & BOTREL, 1994).

Esta gramínea se planta da mesma forma que a cana-de-açúcar. Os gomos são cortados cada um com três nódulos e aí se enterram os dois nódulos, deixando apenas o primeiro acima do solo

Brachiaria vem do latim “bracium”, significando braço ou ramo. A *Brachiaria* é o capim mais plantado em nosso país, sendo usado na cria, recria e engorda dos animais desde que seja bem manejado (FILHO,1996). A *Brachiaria* foi preferida pelos pecuaristas por se adaptar às mais variadas condições de solo e clima (FILHO, 1996). É uma forrageira muito apreciada, pois forma grande massa verde em pouco tempo, e é muito palatável ao gado. É tolerante a períodos limitados de seca e vive perfeitamente em locais alagados ou inundados. O processo mais apropriado para o plantio é por sementes, embora também se propague por mudas.

Segundo VALLE (1990), este é um gênero de plantas de regiões tropicais, sendo particularmente importante no sudoeste asiático, América central e Caribe, África e Brasil. De acordo com SENDULSKY (1977), existem cerca de 80 espécies e no Brasil, até hoje, já foram encontradas 15 espécies deste gênero. Foi introduzida em território brasileiro nos tempos coloniais, provavelmente em forma de “camas de palha” dos navios negreiros. Encontra-se essa espécie em muitas regiões do Brasil, onde não haja ocorrência de geadas. Grandes concentrações podem ser encontradas no litoral de São Paulo, vale do Paraíba e sobretudo na região canavieira do nordeste.

O milheto (*Pennisetum graucum*) é uma gramínea anual, de origem africana adaptada ao semi-árido. Possui elevada eficiência de uso de água (dispõe de mecanismo de resistência/tolerância à seca) e apresenta aptidão para a produção de forragem, podendo ser explorado para a produção de grãos (TABOSA et al., 1999).

2.4. WETLANDS

Nos sistemas naturais, os processos físicos, químicos e biológicos de tratamento ocorrem quando efluentes, solo, plantas, microrganismos e atmosfera interagem. Os sistemas são variados; entretanto, todos requerem um pré-tratamento, sendo ele uma simples peneiração ou até mesmo uma sedimentação primária. Para alguns sistemas, dependendo da finalidade do reuso, um tratamento terciário é requerido.

Os wetlands são um dos mais ricos ecossistemas do planeta capazes de agrupar uma grande variedade de fauna e flora comparadas àquelas só encontradas em florestas tropicais (WILLIAMS, 1993). Os wetlands apresentam uma larga função como a de armazenamento de água, controle de inundações, produção de madeira, disposição de resíduos, purificação da água e recreação (ANONYMOUS, 1992).

O potencial de fitorremediação dos “wetlands” decorre da capacidade de absorção dos nutrientes pelas plantas uma vez que suas raízes oferecem um mecanismo de resistência a inundações e aumentam o tempo de retenção hidráulico, promovendo uma maior área de contato para o crescimento microbiano e transporte nas camadas anaeróbias. A biomassa das plantas também pode ser economicamente importante (CEBALHOS et al., 2001).

Naturais ou artificiais, “wetlands” são opções viáveis no tratamento de esgoto doméstico e outros tipos de águas residuárias, em virtude dos mesmos apresentarem sistemas simples, de fácil operação e serem rentáveis no ponto de vista técnico e econômico

Os primeiros experimentos utilizando “wetlands” naturais foram realizados na Alemanha, em 1952, no Max Planck Institute (WILLIAMS, 1993).

De acordo com KIVAISI (2001), 20 anos de pesquisas foram necessários antes da primeira operação de “wetlands” artificiais no tratamento de esgoto doméstico. Os “Wetlands” ocupam 6% da área terrestre e são considerados de grande importância em convenções internacionais.

Segundo WALLACE (1998), os wetlands, sejam eles naturais ou artificiais, têm mostrado uma grande capacidade de remoção e transformação de compostos químicos, retendo e removendo vários poluentes. Sistemas de “wetlands” estão sendo utilizados ao redor do mundo como tratamento primário, secundário ou terciário. Estudos têm demonstrado bons resultados na remoção de materiais orgânicos, nitrogênio, fósforo e patogênicos (HUNT & POACH, 2001; HAGENDORF et al., 2000).

Devido aos baixos custos operacionais e de manutenção, estes sistemas estão sendo bastante utilizados em comunidades rurais de países desenvolvidos e apresentam tecnologia apropriada para uso em países em desenvolvimento (SIMI & MITCHELL, 1999).

Apesar das inúmeras vantagens que os “wetlands” podem apresentar, esta tecnologia ainda é nova no Brasil e poucos grupos de pesquisas vêm desenvolvendo trabalhos nesta área (SALATI JR et al., 1999). Os primeiros estudos com “wetlands” foram resultados de observações feitas na Amazônia e em 1982 Salati e colaboradores construíram o primeiro “wetland” artificial em Piracicaba com resultados satisfatórios (SALATI JR et al., 1999).

De acordo com MOSHIRI (1993), os “wetlands” naturais não devem ser utilizados deliberadamente como sistemas de tratamento, mas devem ser preservados para a conservação do meio ambiente.

Os “wetlands” artificiais podem ser construídos com total controle, permitindo a escolha na composição do substrato a ser tratado, tipo de vegetação, tamanho da unidade, controle do tempo de retenção, etc. O mecanismo é complexo e os poluentes podem ser removidos pela combinação de processos físicos, químicos e biológicos, incluindo sedimentação, precipitação, adsorção das partículas no solo, assimilação pelas plantas e transformações biológicas.

Existe uma grande diversidade nos modelos dos “wetlands” artificiais ao redor do mundo, entretanto, os dois mais utilizados são o “Surface Flow”, onde a água residuária a ser tratada fica exposta a atmosfera no mesmo nível das macrófitas utilizadas, e o “Sub-surface Flow”, onde o resíduo a ser tratado penetra nos poros, não ficando exposto à atmosfera. O primeiro modelo não é muito aceito em algumas partes do mundo por ser considerado um veículo para proliferação de insetos, requerendo cuidados especiais. O segundo modelo pode apresentar inúmeros “design” e têm sido largamente utilizados na África do sul, Austrália, Estados Unidos, China e Europa (TANNER, 2001).

2.4.1. Sistema GBH (Reed Bed)

O sistema GBH (Gravel Bed Hydroponic) é um tipo de “wetland” artificial e consiste em canais inclinados revestidos com uma membrana plástica e cheios de pedregulhos, formando um leito. Uma fundação de areia é colocada sob o leito de pedregulhos para reduzir o risco de perfuração da membrana (STOTT & WILLIAMS, 1996; WILLIAMS et al., 1995).

Pedregulhos agregados de 10-20 mm de diâmetro são usados do começo ao fim do leito, exceto nos 4 primeiros metros, que deverão ter pedregulhos maiores (gabião), em torno de 100 mm de diâmetro, para evitar obstruções.

Hidrófitas apropriadas são plantadas no canal para aerar a água residuária que passa através desse leito. Essas hidrófitas possuem o caule oco, o que facilita a entrada do oxigênio até o leito de pedregulho. São plantadas em pequenos torrões nos leitos em intervalos de 0,5 m protegidas enquanto jovens por pequenos cercados (Figuras 2.2 e 2.3) (WILLIAMS et al., 1995; FOX & WHARFE, 1989).

A dimensão dos canais pode variar em comprimento (50-100 m), largura (1,5-2 m) e profundidade (0,3-1,4 m). Tubos perfurados para coleta de amostras são colocados sob o leito de pedregulho (BUTLER et al., 1990; WILLIAMS et al., 1995), sendo a água residuária continuamente bombeada de um tanque de armazenamento para a entrada dos canais. A substituição das plantas e dos pedregulhos desse processo se dá em torno de dez anos.

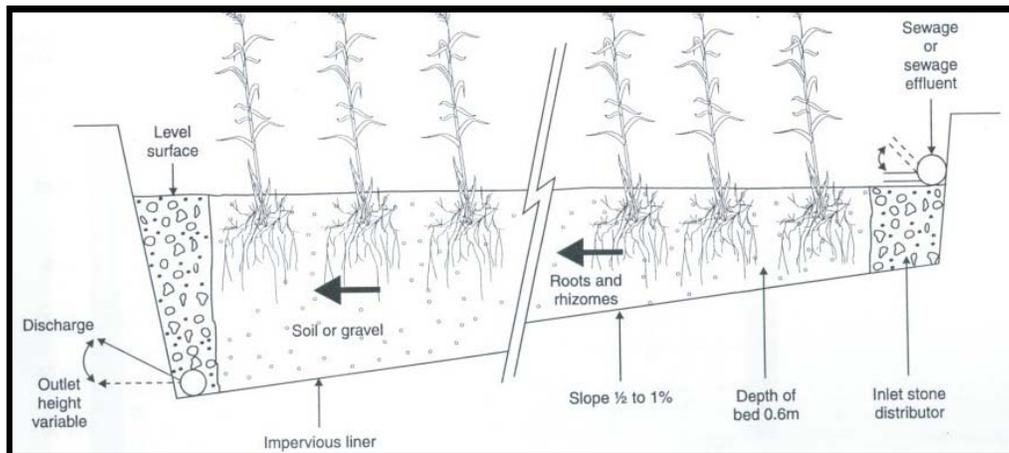


Figura 2.2 – Funcionamento de um “Reed Bed”



Figura 2.3 – GBH (“Reed Bed”) em escala Real

2.4.2. Uso do “Reed Bed” no Tratamento de Esgoto e Cromo

Os primeiros estudos utilizando esgoto em “Reed Bed” datam de 1967 (ASHWORTH, 1991) e, desde então, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas com sucesso em toda parte do mundo (KADLEC & KNIGHT, 1996). Vários experimentos nos Estados Unidos, Canadá, Austrália e Europa têm alcançado grandes percentuais de redução em termos de DBO, DQO, fósforo, nitrogênio e amônia.

CHU et al. (1998), utilizando “wetlands” em escala laboratorial, verificaram a remoção de até 98% dos poluentes presentes no esgoto a ser tratado, constatando assim que o uso de “wetlands” é uma alternativa de baixo custo e fácil operação para o tratamento de esgoto.

Embora o uso de “wetlands” no tratamento de esgoto tenha recebido atenção especial, ainda existem poucos estudos no uso dos mesmos em condições tropicais (POLPRASERT et al., 1996).

De acordo com CEBALHOS et al. (2001), no nordeste do Brasil (Paraíba), o uso de “wetlands” construídos usando a *Typha spp* como macrófita no tratamento de esgoto alcançou percentuais de remoção de até 81% para DBO e 53% para fósforo.

O uso de “wetlands” no tratamento de metais pesados, em especial do cromo, vem sendo estudado por alguns pesquisadores no decorrer dos anos.

Segundo CERVANTES et al. (2001) algumas espécies vegetais apresentam uma resistência natural para acumulação de cromo; entretanto, existem resultados conflitantes na forma pela qual o cromo é retirado e acumulado pelas plantas. É muito freqüente a ocorrência de interconversões das diferentes formas do metal no solo e na água, dificultando assim as análises.

De acordo com MISHRA et al. (1997), SOLTAN & RASHED (2003), a maior parte do cromo acumulado nas plantas (90%) encontra-se nas raízes e apenas 1% é detectado nas folhas.

KHAN (2001) utilizou três diferentes espécies vegetais (*Populus euroamericana*, *Acácia arábica* e *Dalbergia sissoo*) no tratamento de águas residuárias contendo cromo, verificando que a maior parte do metal foi absorvida pelas raízes das espécies analisadas, ratificando assim os estudos de MISHRA et al. (1997).

PETERSON & GIRLING (1981), estudando algumas plantas australianas como a *Leptospermum scoparium* e a *Sutera fodina*, observaram que a maior parte do cromo acumulado (2-4%) ficou retida nas cinzas da matéria seca, comprovando o grande potencial que a fitorremediação apresenta no tratamento de metais pesados.

RAI et al. (1995) estudaram o comportamento de algumas plantas (*Hydrodictyon reticulatum*, *Spirodela polyrrhiza*, *Chara corallina*, *Ceratophyllum demersum*, *Vallisneria spiralis* etc) no tratamento de águas residuárias com diferentes tipos de metais pesados, verificando redução dos metais de até 90% para algumas das espécies utilizadas.

Segundo POLPRASERT et al. (1996) em estudos realizados em “Reed Bed” na Ásia, foi verificado que a maior parte de cromo foi acumulada nas raízes do vegetal utilizado (*Typha*), vindo em seguida o caule e as folhas. O estudo ainda verificou que o cromo não provocou nenhum efeito tóxico ao vegetal quando comparado com o níquel, que causou alteração física à planta utilizada.

OBJETIVOS

GERAL

Aplicar o sistema de tratamento GBH (Gravel Bed Hydroponic) no Brasil, utilizando os vegetais nativos, capim elefante (*Pennisetum purpureum*), *Brachiaria decumbens* e milho forrageiro (*Pennisetum glaucum*) no tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais.

ESPECÍFICOS

- Avaliar o potencial fitorremediador das plantas nos diferentes tipos de águas residuárias
- Determinar o percentual de remoção dos nutrientes provenientes de esgoto doméstico
- Determinar o percentual de remoção de cromo
- Avaliar a distribuição do cromo nas diferentes partes das plantas
- Identificar o percentual de redução dos hidrocarbonetos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado no Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Portsmouth, na cidade de Portsmouth - UK, onde foram construídos cinco sistemas de “Wetlands”, cada um contendo dois “Reed Bed”, totalizando dez unidades de “Reed Bed” em escala piloto.

4.1. INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1.1. Reed Bed

Os sistemas experimentais de “Reed Bed” foram construídos com dois tanques de PVC com capacidade de 30 litros (30cm x 32cm x 27cm). O tanque superior foi preenchido com pedregulhos de tamanho variando entre 10 e 25 milímetros até a altura de 20 centímetros, enquanto que o tanque inferior recebeu água residuária a ser tratada. O sistema foi operado em circuito fechado com recirculação da solução utilizada (Figura 4.1). A água residuária foi bombeada para o tanque superior a uma vazão de 3L/min operando continuamente com paradas de meia hora em intervalos de duas horas. Cinco sistemas foram utilizados, quatro deles contendo as espécies selecionadas para o estudo, *Pennisetum purpureum*, *Brachiaria decumbens*, *Phragmites australis* e *Pennisetum graucum*, e um contendo apenas os pedregulhos (controle).



Figura 4.1 – “Reed Bed” piloto (A) e sistemas utilizados (B)

4.1.2. Casa de Vegetação

O sistema experimental localizou-se em uma casa de vegetação operada com quatro aquecedores para manutenção da temperatura entre 24-28°C (Figura 4.2).

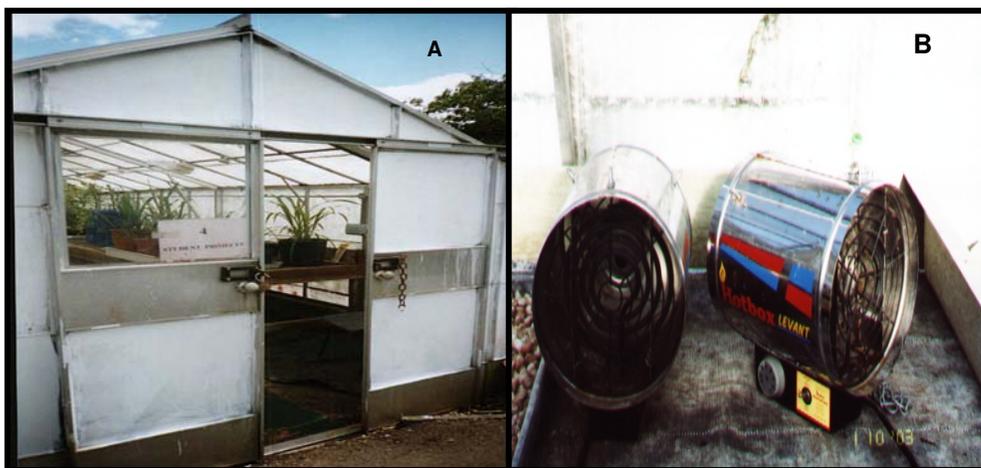


Figura 4.2 – Casa de vegetação (A) e aquecedores utilizados (B)

4.2. PLANTAS ESTUDADAS

As unidades piloto utilizaram vegetais nativos trazidos do Brasil em pequenos torrões e em sementes, inicialmente plantados com solo em potes de tamanho médio até atingir idade ideal em torno de 60-90 dias. Após esta fase os mesmos foram colocados nos “Reed Bed” em casa de vegetação. Foram utilizados na pesquisa o capim elefante (*Pennisetum purpureum*), *Brachiaria sp* e milho forrageiro (*Pennisetum graucum*) (Figuras 4.3, 4.4 e 4.5) respectivamente, todos de origem africana. Uma planta nativa da Inglaterra, a *Phragmites australis*, foi utilizada como comparativo das gramíneas brasileiras (Figura 4.6).

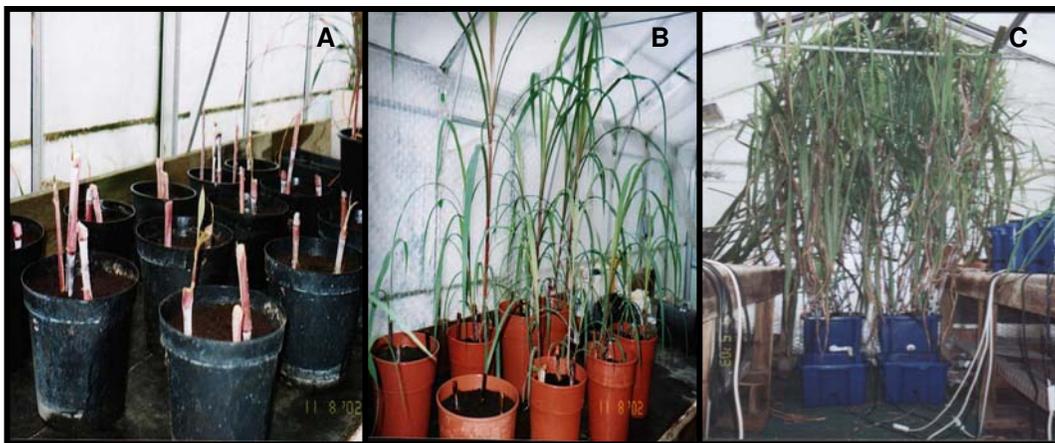


Figura 4.3 – *Pennisetum purpureum* com uma semana (A), com três meses (B) e adulto (C)

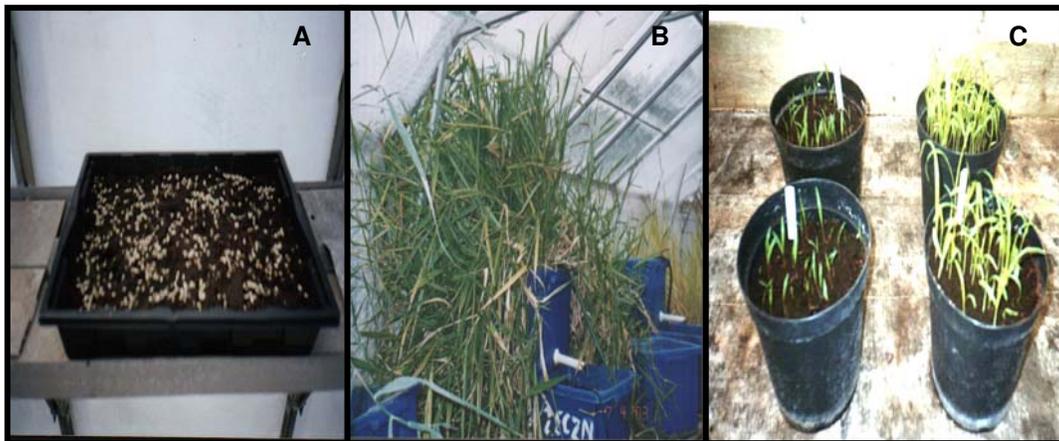


Figura 4.4 - *Brachiaria decumbens* recém-plantada (A), com uma semana (C) e adulta (B)

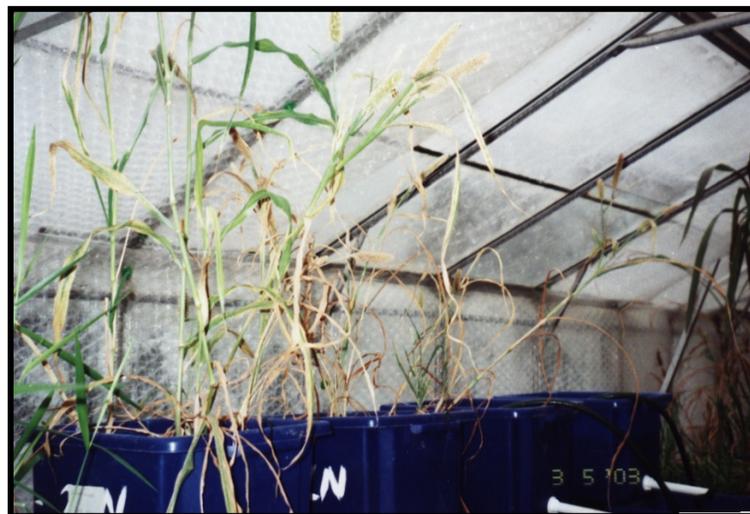


Figura 4.5 – *Pennisetum graucum* adulto



Figura 4.6 - *Phragmites australis*

4.3. EFLUENTES UTILIZADOS

4.3.1. Solução Long Ashton (Nutrientes)

Os sistemas experimentais foram inicialmente irrigados com 300 mL de uma solução nutriente (Long Ashton) para que houvesse uma melhor adaptação das plantas em estudo. A solução nutriente é constituída por seis soluções salinas, preparadas como descrito na Tabela 4.1, sendo 50 mL de cada solução adicionados às unidades experimentais.

Tabela 4.1 - Solução Long Ashton

Soluções constituintes		Solução de Long Ashton	
Nº	Nutrientes	Sal Utilizado	Concentração da solução estoque (g/L)
1	K ⁺	KCl	29,820
2	Ca ²⁺	CaCl ₂ .2H ₂ O	58,808
3	Mg ²⁺	MgSO ₄ .7H ₂ O	36,972
4	PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	18,353
5	N	NH ₄ NO ₃	64,672
6	Fe	Fe Na EDTA	1,835
	Mn	Mn SO ₄ .H ₂ O	0,169
	Cu	Cu SO ₄ .5H ₂ O	0,025
	B	H ₃ BO ₃	0,309
	Mo	H ₂ MoO ₄ .H ₂ O	0,0247
	Co	CoSO ₄	0,0056
	Zn	ZnSO ₄ .5H ₂ O	0,0288

4.3.2. Esgoto

Após a adaptação das espécies com a solução nutriente fez-se uso de esgoto natural proveniente de uma localidade denominada Petersfield, para garantir a perfeita adaptação das plantas e também para permitir o aparecimento de um biofilme nos pedregulhos e raízes, propiciando assim um perfeito ambiente para o tratamento de águas residuárias mais complexas.

4.3.3. Cromo

Uma nova etapa do experimento foi iniciada com a utilização de um efluente contendo uma concentração entre 10-20ppm de Cromo. Uma Solução estoque de 1000 mg/L foi preparada a partir do $\text{CrK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e adicionada às unidades experimentais, garantindo uma concentração final de 10 ou 20ppm, dependendo da fase do experimento.

4.3.4. Hidrocarbonetos

Após a utilização de águas residuárias contendo cromo, a última etapa do experimento foi realizada com a utilização de águas residuárias contendo hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos estudados foram o Decano (C10), Dodecano (C12), Hexadecano (C16), Octadecano (C18) e Docosano (C22). Efluentes contendo os cinco diferentes tipos de hidrocarbonetos a uma concentração de 0,1% foram preparados e tratados nos “Reed Bed”. O octadecano e o docosano foram inicialmente dissolvidos em hexano para serem adicionados aos “Reed Bed”. Amostras foram coletadas diariamente para análise em cromatografia gasosa, DQO e DBO.

4.4. OPERAÇÃO DOS SISTEMAS

O fluxograma de operação dos sistemas “Reed Bed” está apresentado na Figura 4.7.

Após a montagem dos cinco conjuntos experimentais na casa de vegetação para trabalhar na faixa mesofílica, iniciou-se a alimentação das dez unidades “Reed Bed” com 300mL da solução nutriente (Long Ashton). Os reatores foram alimentados semanalmente e esta primeira etapa do experimento realizou-se em uma semana, garantindo assim uma perfeita adaptação das plantas escolhidas para o estudo, com exceção da espécie *P. graucum*, a qual não se adaptou às condições que foram impostas, não sendo utilizada no decorrer dos experimentos.

Uma segunda etapa foi realizada fazendo-se a alimentação das unidades em estudo com esgoto doméstico proveniente da comunidade Petersfield. A alimentação também foi realizada semanalmente e durou aproximadamente oito semanas para que os sistemas apresentassem condições viáveis para receber diferentes tipos de águas residuárias.

Uma terceira etapa, com duração de oito semanas, foi iniciada com a alimentação em apenas uma das duas unidades de cada conjunto experimental com água residuária contendo concentrações de cromo que variaram entre 10-20ppm, dependendo da fase do experimento. Inicialmente, a alimentação com 10ppm de cromo foi feita semanalmente (primeiro dia de cada semana) em cada um dos “Reed Bed” de cada sistema experimental. Amostras foram coletadas em intervalos regulares durante as primeiras seis horas e então as mesmas foram acidificadas com 2 mL de ácido nítrico concentrado para serem posteriormente analisadas.

No segundo dia de cada semana, uma nova quantidade de 10ppm de cromo foi adicionada aos “Reed Bed”, seguindo-se os mesmos procedimentos para acidificação das amostras. Nas últimas três semanas do experimento, substituiu-se à quantidade de 10ppm por 20ppm, adicionada no segundo dia de cada semana.

A última etapa, com duração de quatro semanas, teve início, fazendo-se uso, na segunda unidade de cada conjunto experimental, de águas residuárias contendo hidrocarbonetos. Foram adicionados em cada um dos “Reed Bed” dos sistemas experimentais 20 mL de cada um dos hidrocarbonetos em teste, finalizando assim todos os experimentos com as plantas selecionadas para estudo.

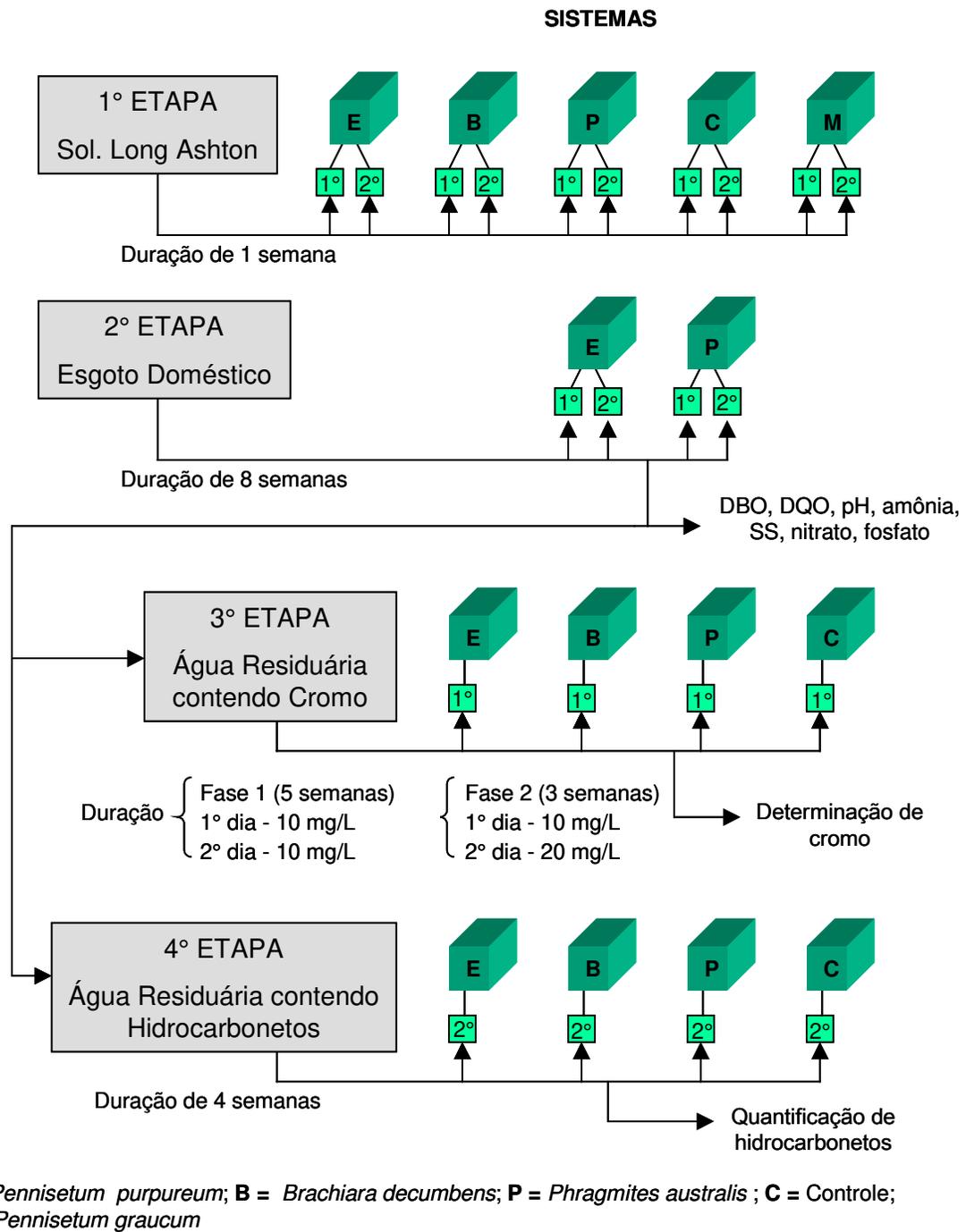


Figura 4.7- Fluxograma de operação dos sistemas “Reed Bed”

4.5. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

4.5.1. Determinação do pH

O pH do efluente do esgoto foi medido por potenciometria , utilizando um pH metro modelo 3305 Jenway.

4.5.2. Determinação dos Sólidos Suspensos

Os sólidos suspensos do efluente do esgoto (material orgânico e inorgânico removível por filtração), foram determinados de acordo com o método HMSO (1984). Amostras de 50 e 100 mL foram filtradas com o auxílio de uma bomba a vácuo, utilizando-se membranas previamente taradas de 1,2µm de porosidade. Após filtração, as membranas foram colocadas em estufa a 150°C durante 2 horas e pesadas para determinação dos sólidos suspensos totais.

4.5.3. Determinação de Amônia, Fosfato e Nitrato

Para as análises de amônia, fosfato e nitrato no esgoto tratado, foram utilizados o Palintest LTD.

O Palintest utilizado para detectar amônia é baseado no método indofenol. A amônia reage com os salicatos alcalinos na presença de cloro para formar um composto verde-azulado conhecido com indofenol. Catalisadores são incorporados para garantir o completo e rápido desenvolvimento da cor. Os reagentes são em formas de dois tabletes e são adicionados juntos na amostra a ser analisada. A intensidade da cor produzida no teste é proporcional a concentração de amônia e foi medida usando-se o Palintest Photometer. Adicionou-se 10 ml da amostra em um recipiente de vidro adequado e em seguida foram adicionados os dois tabletes de amônia triturando-se até que os mesmos fossem dissolvidos. Esperou-se por 10 minutos até o aparecimento da cor. O comprimento de onda utilizado foi de 640 nm.

O Palintest fosfato é baseado no método do vanadiomolibdato. A vantagem do Palintest neste caso é que todos os reagentes são encontrados na forma de um único tablete. Todo o procedimento segue o da amônia e um tablete de fosfato é adicionado na amostra. O comprimento de onda utilizado foi de 490 nm.

O Palintest para nitrato baseia-se na redução de nitrato para nitrito que então é determinado pela reação de diazônio para formar uma mistura avermelhada.

A redução continua usando-se zinco em pó e uma cápsula de nitrato que tem o objetivo de fazer a floculação. O nitrito, resultado da redução, é determinado pela reação com ácido sulfanílico na presença de naftalenos para formar o composto avermelhado. A intensidade da cor produzida é proporcional a concentração de nitrato. Adicionou-se 20ml da amostra em um tubo específico e em seguida uma certa quantidade de nitrato em pó. Agitou-se por volta de um minuto e esperou-se em torno de dois minutos para que todo o composto estivesse sedimentado. Transferiu-se a parte líquida da amostra para um novo tubo e após 10 minutos a leitura foi realizada a 570 nm.

4.5.4. Determinação de DBO e DQO

Para as análises de DBO_5 (Demanda bioquímica de oxigênio) no efluente foi utilizado o método HMSO (1989). Este teste mede o oxigênio utilizado pelas bactérias na oxidação do material orgânico no período de 5 dias de incubação a 20°C em um ambiente escuro e aeróbio. As amostras foram diluídas com água destilada aerada contendo nutrientes dissolvidos como $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} + (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ e Alitiluréia, que foram adicionados numa quantidade de 1mL para cada litro de água de aeração. Após o período de incubação a concentração de oxigênio dissolvido das amostras foi determinada pelo medidor de oxigênio YSI modelo 50B e a DBO foi calculada pela seguinte fórmula:

$$DBO_5 \text{ (mg/L)} = 1/F [(A_1 - A_2) - (B_1 - B_2)]$$

Onde:

F = Fator de diluição = Volume da amostra/ volume da diluição

A₁ = Concentração de oxigênio dissolvido na amostra antes da incubação

A₂ = Concentração de oxigênio dissolvido na amostra depois da incubação

B₁ = Concentração de oxigênio dissolvido no branco antes da incubação

B₂ = Concentração de oxigênio dissolvido no branco depois da incubação

A DQO (Demanda química de oxigênio) mede a quantidade de oxigênio equivalente em uma amostra contendo material orgânico que está susceptível a oxidação através de uma oxidante forte. Foi utilizado o Palintest semi-micro método com uma faixa de detecção entre 0-400 mg/L e 0-2000 mg/L. 2 ml da amostra foram adicionados em ampolas específicas contendo 84% de ácido sulfúrico, 1% de dicromato de potássio e 1% de sulfato de prata sendo digeridos em uma estufa a 150°C por duas horas. As amostras, após completo resfriamento, foram lidas no Palintest Photometer 5000 a 490 nm para faixa de detecção entre 0-400 mg/L e 570 nm para faixa de detecção entre 0-2000 mg/L.

4.5.5. Determinação da DBO por Respirimetria

O Respirômetro (CAMLAB 6) consiste em um aparelho que apresenta a mesma função da DBO, ou seja, medir a quantidade de oxigênio consumido pelas bactérias. O respirômetro, entretanto, permite a completa visualização da biodegradação do material orgânico, fornecendo um resultado mais rápido.

Através deste equipamento, todo o processo de degradação do material orgânico pode ser acompanhado do início ao fim do experimento.

Amostras de 95 e 160 mL foram utilizadas. Para a determinação de cromo, diferentes concentrações (5, 10, 20, 30, 40 mg/L de cromo) foram adicionadas aos 160mL final. Para a determinação de hidrocarbonetos, 0,1% de decano, dodecano, hexadecano, octadecano foram adicionados aos 95 mL final. Após o preparo das amostras foi adicionado às mesmas através de um funil, hidróxido de lítio. Em seguida as amostras foram transferidas para o respirômetro (bandeja de DBO). Durante a biodegradação da fonte de carbono, as amostras foram

diariamente aferidas, mostrando assim o consumo de oxigênio até a completa degradação da matéria orgânica.

4.5.6. Determinação de Cromo

Análises de cromo foram realizadas por espectrofotométrica de absorção atômica (Pye Unicam SP9) para um comprimento de onda de 357,87 nm em 1,1 L/mim de acetileno. As amostras, após serem coletadas em intervalos de tempo definidos (0, 15 e 30 minutos e 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24 horas), foram acidificadas com 2 mL de ácido nítrico e encaminhadas para análise (Figura, 4.8).

Ao final do experimento, amostras das plantas estudadas (1g para a parte aérea e 0,3g para as raízes) foram coletadas, permanecendo em estufa à 105°C até peso constante (Figura 4.9). Em seguida, as amostras foram digeridas em 10 mL de ácido nítrico concentrado em banho-maria (60°C) por duas horas, filtradas em papel de filtro Whatman nº 540, aferidas em balão volumétrico de 50 mL e analisadas por absorção atômica (Figuras 4.10 e 4.11).

O cromo absorvido ou adsorvido pelos biofilmes e pedregulhos foi analisado coletando-se uma pequena amostra de pedregulhos (50g) e digerindo-se em 50 mL de ácido nítrico 1M em banho-maria (60°C) por duas horas (Figura 4.12). O restante do procedimento decorreu de maneira semelhante às demais amostras de cromo analisadas.



Figura 4.8 – Amostras de cromo



Figura 4.9 – Amostras das plantas estudadas (*P. purpureum*, *B. decumbens*, *P. australis*)



Figura 4.10 – Amostras digeridas do *P. purpureum*, *B. decumbens*, *P. australis*



Figura 4.11 – Amostras filtradas

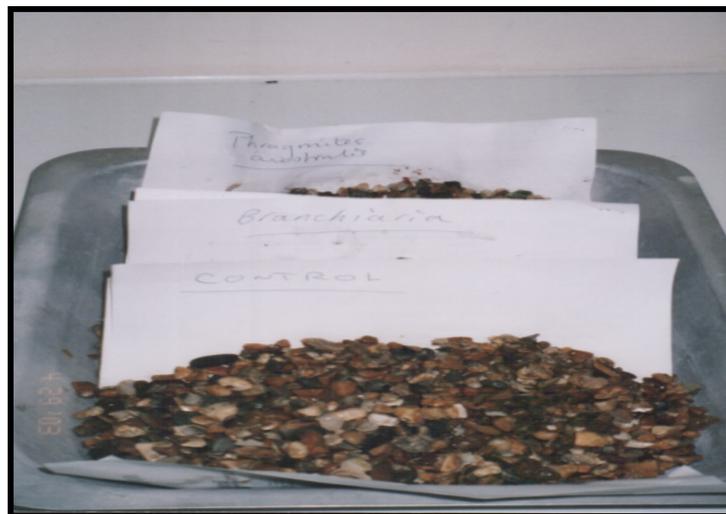


Figura 4.12 – Biofilmes e pedregulhos analisados

4.5.7. Quantificação dos Hidrocarbonetos

As amostras contendo os hidrocarbonetos foram extraídas com diclorometano para análise por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo a gás modelo VARIAN 3400 GC com FID detector. A coluna do cromatógrafo (30 metros de comprimento e 0,25 milímetros de diâmetro interno) foi operada a 40°C por 2 minutos até 260°C utilizando-se hélio a uma velocidade de 10 mL/min e pressão de 7,1psi. Alíquotas de 50mL de cada Reed bed foram transferidas para um funil de decantação e em seguida foram adicionados 3mL de diclorometano agitando-se por 2 minutos. Tal procedimento foi repetido por mais duas vezes até a completa separação das duas fases por uma camada fina branca (Figura 4.13). A fase inferior foi filtrada em sulfato de sódio anidro e lã de vidro, e em seguida, transferida para um balão de 10mL, sendo posteriormente analisada em cromatografia gasosa.



Figura 4.13 – Extração das amostras

4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As matrizes de dados brutos foram analisadas pelos métodos multidimensionais - ACP (Análise de Componente Principais) com a finalidade de evidenciar as estruturas dos conjuntos de dados e os fatores responsáveis pela sua variabilidade. Para tal, foram utilizados os programas STATISTICA 5 e UNSCRAMBLER da Metagraphiics Soft Ware Cooperation (USA).

Análises estatísticas anova também foram utilizadas, MINITAB (Release 13.1, Minitab inc., USA). As análises de variância foram utilizadas para determinar as diferenças entre os tratamentos. O teste de Dunnet foi utilizado nas comparações dos tratamentos com o controle, e o teste de Tukey foi utilizado na comparação dos tratamentos entre si. Os resultados foram considerados significantes com $p < 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de plantas tropicais como fitorremediadoras em “wetlands” construídos para tratamento de efluentes contendo cromo e hidrocarbonetos, ainda encontra-se em estágio inicial de pesquisa e desenvolvimento, mas desponta como uma tecnologia promissora no tratamento de águas residuárias.

Neste sentido, procurou-se estudar o uso de plantas tropicais brasileiras até então utilizadas apenas como capim forrageira, em “wetlands” artificiais. Pretendeu-se mostrar que as plantas brasileiras apresentam uma alta capacidade fitorremediadora quando comparadas com outras espécies até hoje utilizadas em “wetlands” construídos.

5.1. REMOÇÃO DOS NUTRIENTES NO ESGOTO

5.1.1. Análises de Componentes Principais

Uma análise exploratória global dos valores de pH, amônia, nitrato, DBO, DQO, SS e fosfato nas plantas *P. purpureum* e *P. australis*, foi realizada utilizando-se a técnica multivariada de projeções em componentes principais.

Na análise de componentes principais, a informação contida em todas as dimensões estudadas é projetada em um número menor de dimensões de modo a facilitar a interpretação através de gráficos bidimensionais. Os novos eixos são combinações lineares dos eixos originais.

Para a ACP (Análise das Componentes Principais), os dados foram autoescalados, prática usual quando as variáveis são obtidas em diferentes unidades (SHARAF, 1986).

A primeira componente principal para o *P. purpureum* explica 93,1% da variabilidade total dos dados (Tabela 5.3) e como mostra o gráfico dos “loadings” (Figura 5.1), é composta principalmente, pelos valores de DQO, DBO, NH_4 , PO_4 e SS (com sinal positivo). Isto implica que quanto maior o valor da projeção da amostra nestas componentes (escores), maiores os teores das variáveis (loadings). Em outras palavras, os valores dos escores na PC1 (Figura 5.2) ordenam as amostras com relação aos seus teores de DQO, DBO, NH_4 , PO_4 e SS. O fato destas variáveis estarem representadas na mesma componente implica numa correlação entre elas. A segunda componente principal explica 4,4% sendo constituída principalmente pelo NO_3^- (com sinal negativo). Assim, quanto menor o valor da projeção da amostra (escore Ponto-49) na PC2, maior o valor de NO_3^- e quanto maior o escore (Ponto 12) menor o pH.

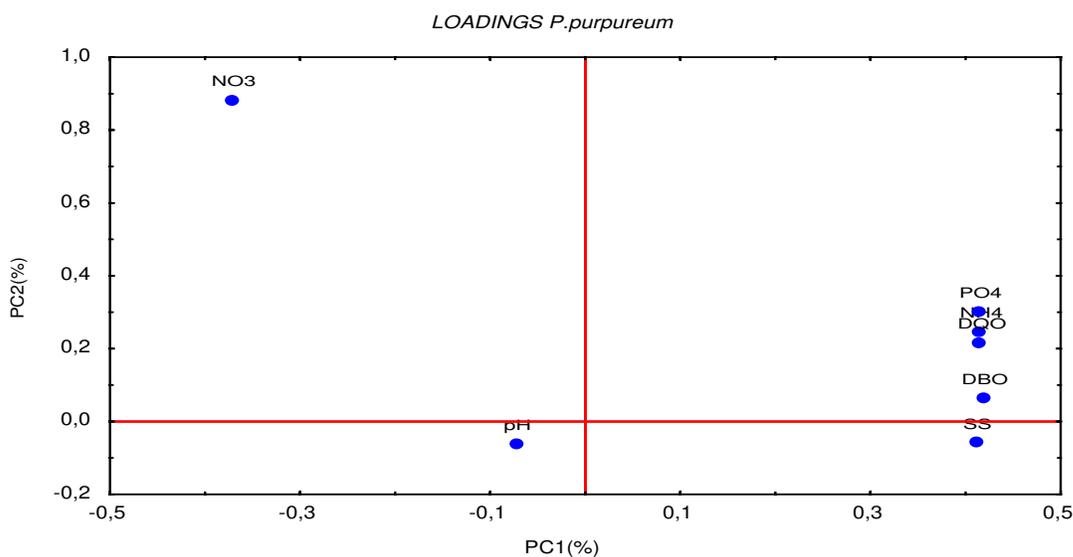


Figura 5.1- “Loadings” das duas primeiras componentes principais do *P. purpureum*

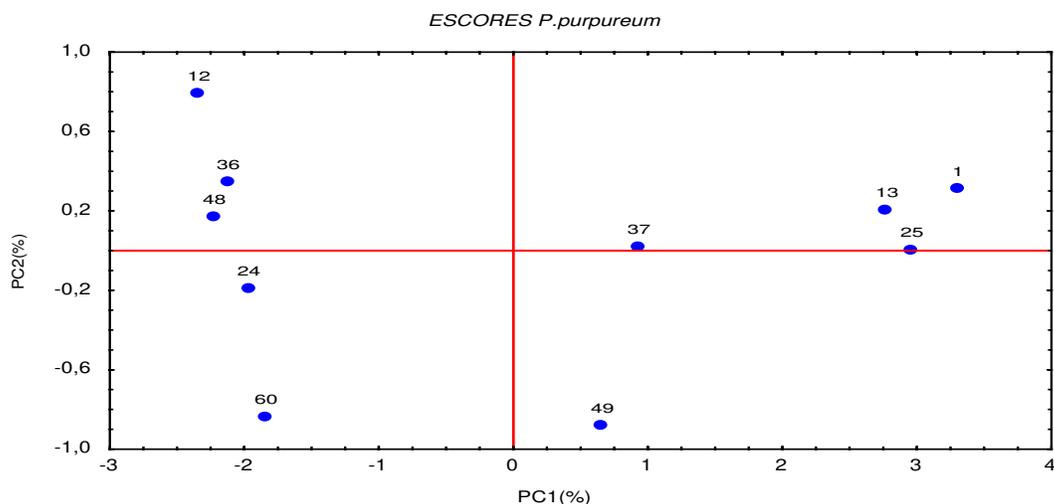


Figura 5.2- Escores das duas primeiras componentes principais do *P. purpureum*

Para o *P. purpureum* também se observou uma forte correlação positiva do DBO, DQO, NH_4 , PO_4 e SS em ordem crescente (Tabela 5.1) e correlação negativa somente com o NO_3^- .

Tabela 5.1 - Correlações do *P. purpureum* ($p < ,05000$ N= 10)

	pH	NH_4	NO_3	DBO	DQO	SS	PO_4
pH	1						
NH_4	-0,60	1,00					
NO_3	0,50	-0,82	1,00				
DBO	-0,65	0,97	-0,87	1,00			
DQO	-0,64	0,98	-0,82	0,99	1,00		
SS	-0,64	0,96	-0,87	0,95	0,94	1,00	
PO_4	-0,59	0,99	-0,80	0,98	0,98	0,94	1,00

A primeira componente principal para a *P. australis* explica 98,98% da variabilidade total dos dados (Tabela 5.3) e como mostra o gráfico de “loadings” (Figura 5.3), é composta principalmente pelos valores de DQO, seguida de DBO e SS (com sinal positivo). Os valores dos escores da PC1 (Figura 5.4) ordena o teor da DQO, implicando na mais alta correlação com a DBO (Tabela 5.2). A segunda componente principal, explicando 0,55% dos dados, é composta principalmente de

SS (com sinal positivo). Assim, quanto maior o valor da projeção da amostra (escore Ponto-49) na PC2, menor o valor de NO_3^- e quanto menor escore (Ponto 12) maior o teor de SS.

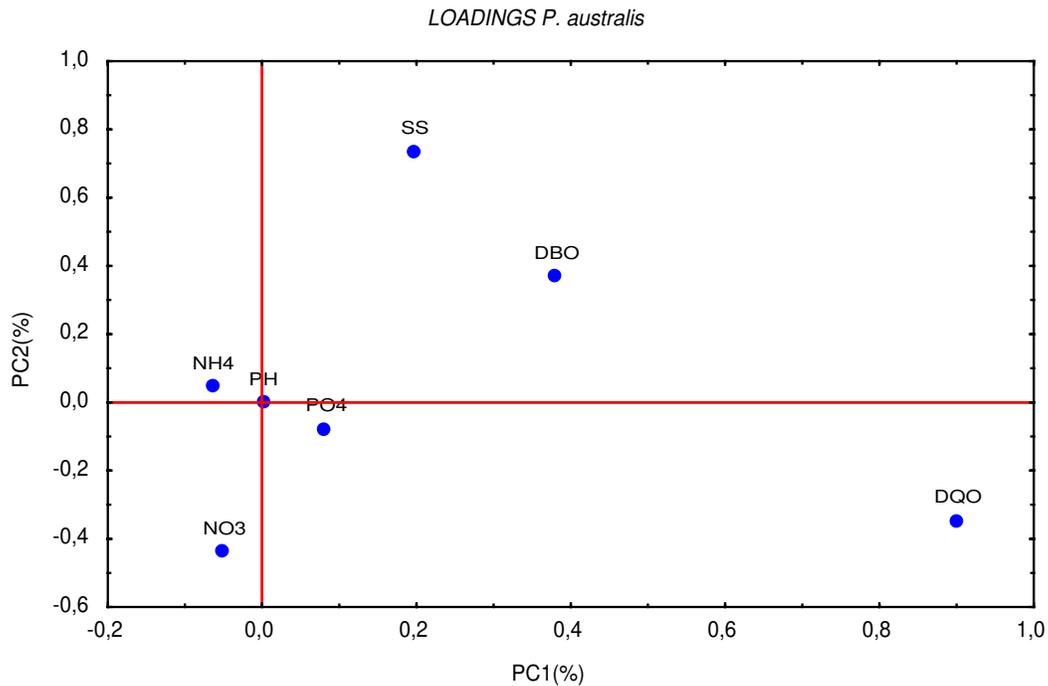


Figura 5.3 – “Loadings” das duas primeiras componentes principais da *P. australis*

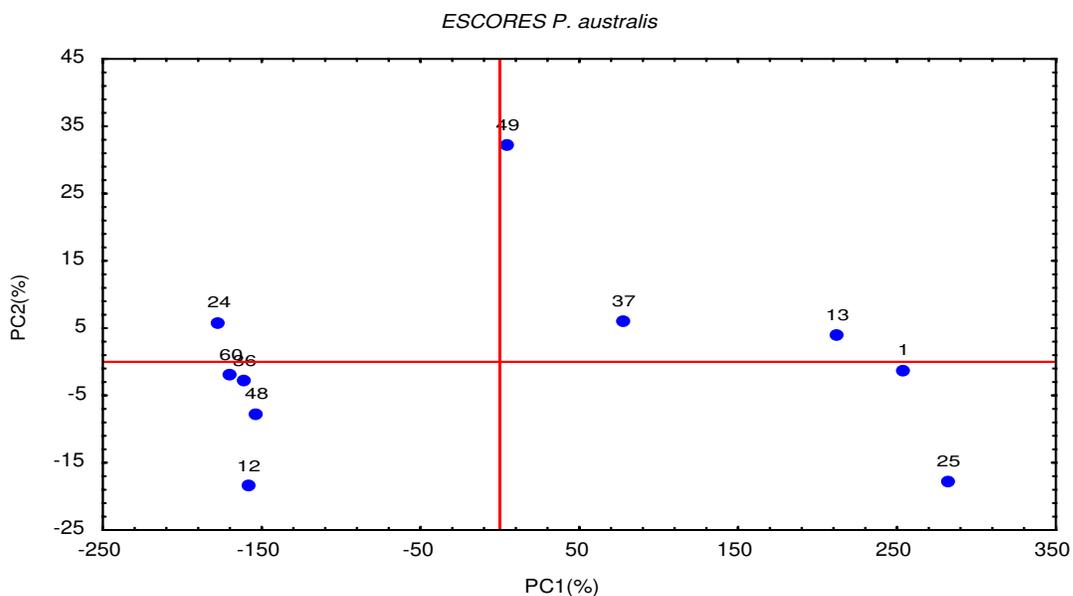


Figura 5.4 - Escores das duas primeiras componentes principais da *P. australis*

Para a *P. australis* observou-se uma forte correlação positiva da DQO, DBO, NH₄, PO₄ e SS em ordem crescente (Tabela 5.2) e correlação negativa somente com o NO₃.

Tabela 5.2 - Correlações do *P. australis* (p<,05000 N= 10)

	pH	NH ₄	NO ₃	DBO	DQO	SS	PO ₄
PH	1,00						
NH ₄	-0,31	1,00					
NO ₃	-0,09	-0,73	1,00				
DBO	-0,35	0,97	-0,75	1,00			
DQO	-0,35	0,98	-0,72	0,99	1,00		
SS	-0,32	0,96	-0,78	0,95	0,94	1,00	
PO ₄	-0,37	0,97	-0,59	0,96	0,96	0,91	1,00

Tabela 5.3 - Variância das duas primeiras componentes principais do *P. purpureum* (EPC) e *P. australis* (PPC).

Componente	Variância (%)
EPC_01	93,1
EPC_02	4,43
PPC_01	98,98
PPC_02	0,55

Como primeira componente principal das duas espécies de plantas estudadas observa-se que ambas possuem como PC1 a DQO, DBO e SS. Observaram-se correlações significativas positivas entre DQO e DBO em todas as plantas em estudo, influenciando todos os experimentos (Tabelas 5.1 e 5.2). Desta forma, um aumento ou diminuição de DQO, reflete um comportamento semelhante em relação a DBO, implicando que quanto maior teor de matéria orgânica expressa em termos de DQO, maior teor de DBO e conseqüentemente maior de SS e menor teor de NO₃.

5.1.2. Eficiência de Remoção dos Parâmetros Físicos e Químicos do Esgoto

A Tabela 5.4 mostra que a espécie *P. purpureum* apresentou a mais elevada remoção de DBO, enquanto que a *P. australis* apresentou maior remoção em termos de DQO e SS. Pode-se sugerir que a espécie *P. purpureum* removeu mais matéria orgânica enquanto que a *P. australis* pôde capturar mais substâncias inorgânicas complexadas. A semelhança entre os percentuais de SS entre as espécies *P. purpureum* e *P. australis* (96,4 e 97,3%, respectivamente) ratificam os estudos de GERSBERG et al. (1984), que concluíram não haver diferença significativa nos SS entre Reed Bed com e sem vegetação, sugerindo assim que a redução nos SS é um processo puramente físico.

Com relação ao teor de fosfatos, observou-se que o *P. purpureum* obteve maior teor de remoção comparado com a *P. australis*, enquanto que maiores quantidades de amônia e nitrato foram removidas por esta última espécie (Tabela 5.4). O fósforo, por ser um elemento altamente reativo, reage rapidamente com uma larga variedade de superfícies, sendo associado e liberado por partículas através de uma série complexa de reações de adsorção e dissociação (MILLERO & SOHN, 1992). A adsorção de elementos e outros compostos são verificados intensamente em virtude das reações redox induzidas pela microbiota associada com as partículas existentes (WETZEL, 2001). Provavelmente, reações redox ocorreram mais intensamente na espécie *P. pupureum*, em virtude de uma maior microbiota existente associada a grande quantidade de massa de raiz apresentada por esta espécie. A espécie *P. australis* mostrou capacidade superior de remoção de nitrogênio (Tabela 5.4), podendo-se sugerir que esta espécie tem preferência de absorção/adsorção deste nutriente, provavelmente por ser o composto nitrogenado inorgânico mais oxidado (FLORES MONTES, 1996). A remoção dos compostos nitrogenados em wetlands é obtida praticamente por processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação e pela absorção das plantas. Outra alternativa de uma maior absorção por parte da espécie *P. australis* seria em virtude de uma pequena poda que a mesma sofreu, o que provavelmente

estimulou a planta em seu crescimento e conseqüentemente uma maior absorção dos compostos nitrogenados (CEBALHOS et al., 2001).

Existe uma relação de simbiose entre as plantas e bactérias através de um mecanismo ainda não muito elucidado, que pode justificar assimilações de elementos como fósforo e nitrogênio pelas plantas e bactérias existentes entre os biofilmes formados (ELLIOT et al., 1984; STEWART et al., 1990).

O valor do pH não oscilou (7,13 a 8,16) significativamente durante todo o experimento pelas duas espécies, como pode ser observado pelas correlações (Tabelas 5.1 e 5.2).

Tabela 5.4 - Resultados médios da redução dos parâmetros físicos e químicos do esgoto

Parâmetros Físicos e Químicos	Médias (%)	
	<i>P. purpureum</i>	<i>P. australis</i>
DBO	99,00	98,30
DQO	88,80	91,80
SS	96,40	97,30
PO ₄	91,60	87,20
NH ₄	98,10	99,60
NO ₃	46,50	75,00

Enquanto espécies de plantas vêm sendo estudadas nos “wetlands”, poucos estudos fornecem dados comparativos para avaliar relativamente a eficiência das diferentes espécies de plantas na melhoria da qualidade dos efluentes (COLEMAN et al., 2001).

Na maioria dos casos, a qualidade do efluente é visivelmente melhorada em virtude da presença de vegetação. Esta melhoria na qualidade do efluente pode ser atribuída à retirada direta dos nutrientes pelas plantas para seu crescimento e pela ação dos microorganismos aeróbios localizados na rizosfera (COLEMAN et al., 2001).

Enquanto o transporte do oxigênio para a rizosfera tem sido realizado por uma grande variedade de espécies de plantas (ARMSTRONG, 1967; FLESSA & FISCHER, 1992; GROSSE et al., 1991; JAYNES & CARPENTER, 1986; MOORE et al., 1994; REDDY et al., 1989; WIUM-ANDERSEN & ANDERSEN, 1992), ainda não está esclarecido se a quantidade de oxigênio transportado entre as diferentes espécies está diretamente ligada com a variação na habilidade do tratamento (COLEMAN et al., 2001).

Comparando-se com os resultados obtidos por WILLIAMS et al. (1995), observou-se que o *P. purpureum* e a *P. australis* da presente pesquisa, obtiveram remoções superiores em termos de DBO e SS que a *P. australis* e *Spartina anglica* utilizadas por aqueles autores, que alcançaram remoções entre 80-90% em DQO e 50-60% em SS.

Estudos realizados por HILEY (1995), KNIGHT et al. (1993), STEINER & COMBS (1993), tratando esgoto em wetlands, verificaram remoções médias entre 50-70% para DBO, fosfato, e amônia, enquanto HUNT & POACH (2001), utilizando *Scirpus validus*, *Typha latifolia* e *Juncus effusus* no tratamento de esgoto, observaram remoções de 53-93% em DBO, 90% em SS e mais que 75% em fósforo.

5.2 REMOÇÃO DE CROMO

5.2.1. Alterações Visuais Observadas nas Plantas Estudadas

Alterações visuais foram observadas nas plantas selecionadas para o estudo. Após quatro semanas de experimento com o cromo, o *P. purpureum* apresentou uma discreta mudança de cor em suas folhas, de verde escuro para verde claro, embora sem alteração na eficiência do tratamento. A *B. decumbens*, por outro lado, não apresentou nenhuma alteração visual, enquanto que a *P. australis* apresentou intensas alterações que influenciaram a eficiência do tratamento.

SOLTAN & RASHED (2003), analisando a *Eichhornia crassipes*, verificaram que as mudanças visuais são indicadoras da toxicidade do metal na planta e que, com o aumento da concentração, a toxicidade também aumenta.

Tais alterações não foram observadas no *P. purpureum*, mas pôde ser ratificada pelo comportamento que a *P. australis* apresentou. A estabilidade da coloração na *B. decumbens* e no *P. purpureum* pode ser justificada pela tolerância destes vegetais em relação ao cromo, como descrito por BAKER et al. (2000).

5.2.2. Respirômetro

O respirômetro foi utilizado com o objetivo de avaliar a biorremediação do cromo com concentrações entre 0-40ppm (Figura 5.5). Este aparelho fornece de maneira contínua a quantidade de oxigênio consumida pelas bactérias na medida em que as mesmas vão degradando os compostos orgânicos.

Analisando-se a Figura 5.5, verificou-se que na ausência de cromo um maior consumo de oxigênio foi obtido quando comparado com as concentrações adicionadas, o que pode ser explicado pela facilidade que as bactérias encontraram em degradar o composto existente. Com o aumento da concentração (5, 10, 20, 30, 40 ppm de cromo) uma menor quantidade de oxigenio foi

consumida em virtude da dificuldade que as bactérias encontraram em degradar tais compostos.

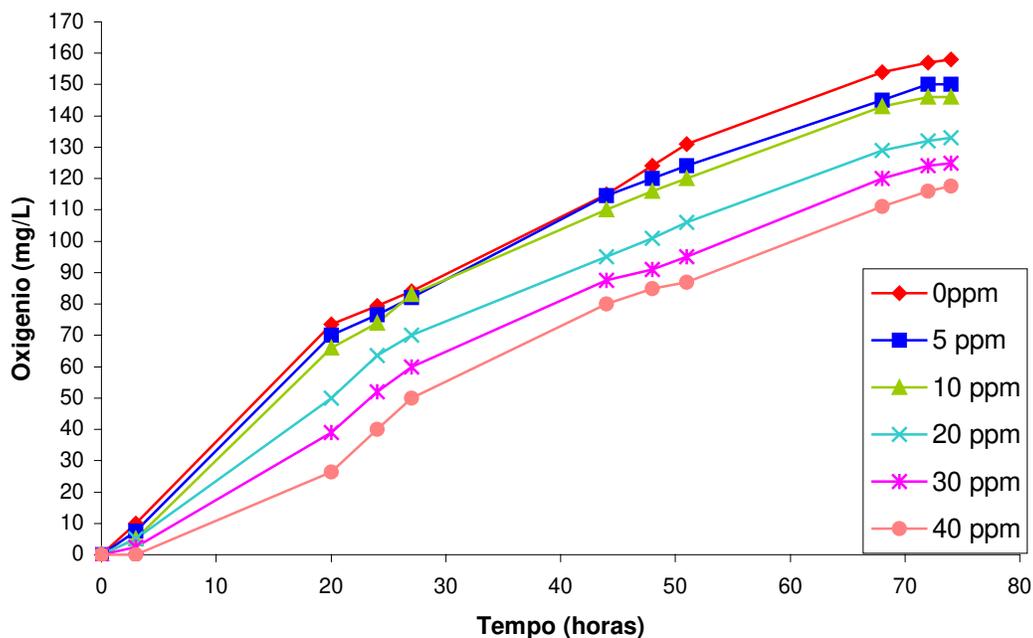
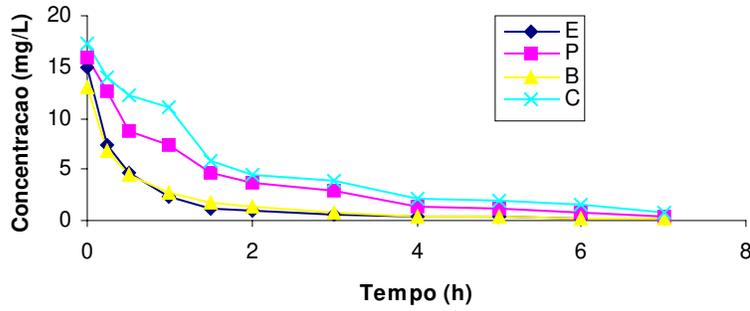


Figura 5.5 - Quantidade de oxigênio consumida em função do tempo por bactérias em amostras de esgoto contendo diferentes concentrações de cromo (0, 5, 10, 20, 30, 40 ppm)

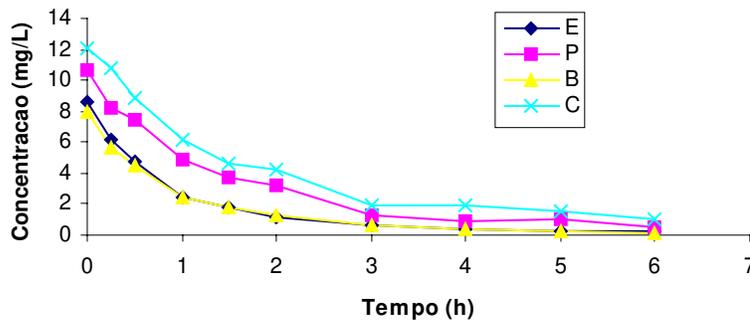
5.2.3. Remoção de Cromo do Efluente

Para ambas as concentrações de cromo (10 e 20mg/L) utilizadas nas oito semanas do experimento, a remoção do mesmo no efluente de cada sistema de “Reed Bed” seguiu o mesmo padrão de declínio (Figura 5.6 a, b, c, d).

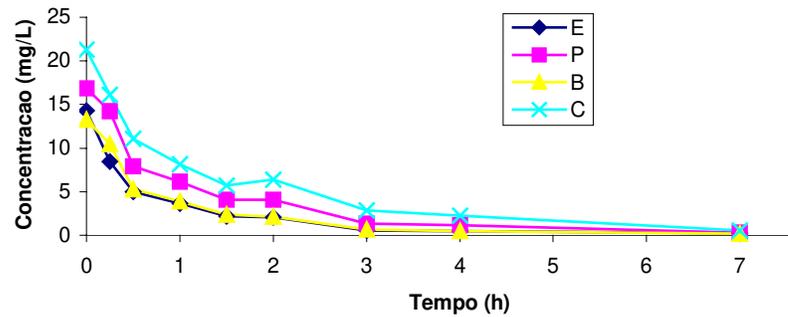
É importante salientar que as concentrações de cromo medidas no tempo inicial do experimento nem sempre refletiram a real concentração da solução adicionada aos “Reed Bed” (10 e 20 mg/l), sugerindo que alguns metais podem ser adsorvidos pelas paredes dos containeres, concordando com os achados de SOLTAN & RASHED (2003).



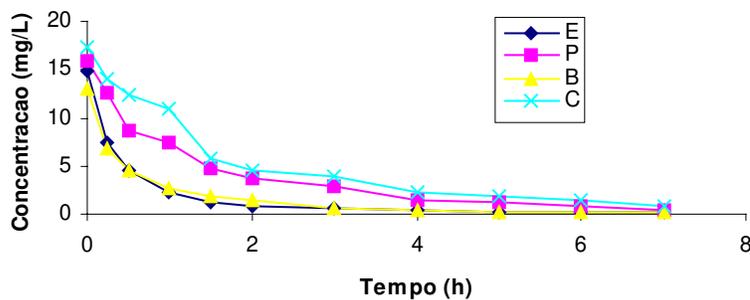
a: 1º semana de experimento com 10ppm de Cromo



b: Última semana de experimento com 10ppm de Cromo



c: 1º semana de experimento com 20ppm de Cromo



d: Última semana de experimento com 20ppm de Cromo

Figura 5.6 – Redução da concentração de cromo em função do tempo para *P. purpureum* (E), *P. australis* (P), *B. decumbens* (B) e controle (C) na primeira e última semana de experimento.

A eficiência dos “Reed Bed” foi inicialmente avaliada observando-se a percentagem de redução de cromo no efluente após a primeira hora do sistema em operação, e o tempo decorrido até o efluente alcançar o limite ideal de lançamento (de 0,5 mg/L) em corpos receptores, de acordo com a legislação ambiental (ALVES et al.,1993).

Análises da percentagem de redução de cromo depois de uma hora do sistema em operação (para os sistemas alimentados com 10 mg/L de cromo) mostraram que não houve diferença significativa na performance entre *P. purpureum* (78,1%) e *B. decumbens* (68,5%). Estas duas espécies mostraram-se significativamente melhores quando comparadas com *P. australis* (56,%) e com o controle (47,2%) (Figura 5.7). Não houve diferença significativa na performance na primeira hora de operação dos sistemas que utilizaram *P. australis* e o controle.

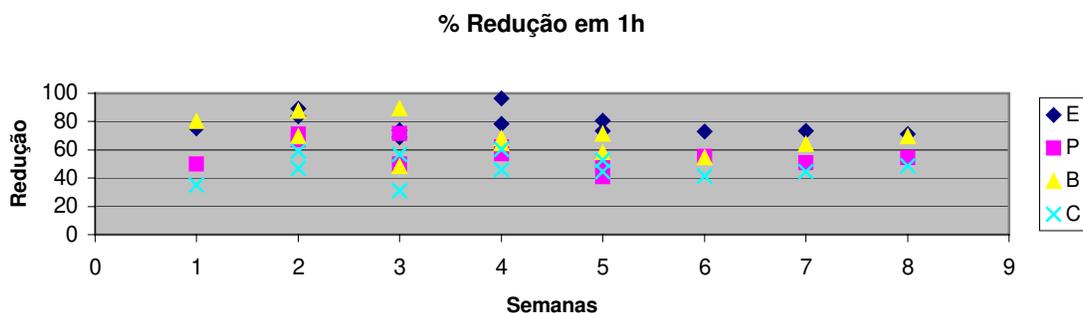


Figura 5.7 – Redução de cromo (10ppm) na primeira hora de experimento

Após 24 horas de operação, todos os sistemas alcançaram a mesma eficiência de remoção (97-99,6%). Resultados similares foram obtidos quando os “Reed Bed” foram alimentados com o efluente contendo 20 mg/L de cromo.

Os sistemas experimentais utilizando *P. purpureum* e *B. decumbens* chegaram a alcançar uma eficiência de 95% em 3-4 horas e de até 99% em 24 horas. Estes resultados são considerados satisfatórios quando comparados aos

obtidos por SOLTAN & RASHED (2003), que utilizando *Eichhornia crassipes* hidroponicamente em uma solução mista (10 ppm) de metais, obtiveram apenas uma redução de 17,5% em 24 horas. ALVES et al. (1993), fazendo uso do *Pinus sylvestris bark*, alcançaram uma redução de 90% em 16 horas.

A superioridade em eficiência e velocidade de remoção de cromo alcançada pelas duas gramíneas estudadas, sugere o potencial de aplicação deste sistema em países em desenvolvimento.

Remoções em termos de DQO de até 97% foram observadas, mostrando resultados superiores àqueles encontrados por POLPRASERT et al. (1996) e COLEMAN et al. (2001), que detectaram reduções em torno de 70%.

VLYSSIDES & ISRAILIDES (1997), utilizando células eletrolíticas, também alcançaram resultados inferiores (83%) quando comparados com o *P. purpureum* e a *B. decumbens*.

O tempo requerido para que o cromo seja reduzido a valores abaixo do limite ambiental (0,5 mg/L) deve ser considerado. Um maior intervalo de tempo pode indicar que o sistema esteja alcançando seu limite de saturação em reter o metal. Análises estatísticas (Anova) mostraram que não houve diferença significativa entre as oito semanas de experimento, sugerindo que os sistemas utilizados não alcançaram o limite de saturação. A Tabela 5.5 mostra que os “Reed Bed” que utilizaram *P. australis* e o controle apresentaram valores de tempo crescente, o que não foi observado nos dois outros sistemas, para os quais este aumento não foi tão significativo.

Os sistemas com *P. purpureum* e *B. decumbens*, independente da alimentação de 10 ou 20mg/L de cromo apresentaram praticamente o mesmo intervalo de tempo para alcançar o limite ambiental permitido, mostrando assim

uma grande capacidade de absorção/adsorção quando comparadas com a *P. Australis* (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – Tempo necessário para a concentração de cromo no efluente atingir o limite ideal de lançamento de 0,5 mg/L.

Semanas /Dias de alimentação	Alimentação da				
	Solução de Cr (mg/L)	<i>P. purpureum</i> (h)	<i>B. decumbens</i> (h)	<i>P. australis</i> (h)	Controle (h)
1º/ 1º dia	10	2,6	4,5	4,6	5
2º/ 1º dia	10	1,9	3	3,5	5,2
2º/ 2º dia	10	1	1,3	5,8	>6
3º/ 1º dia	10	2,7	3,2	4,3	5,7
3º/ 2º dia	10	2,5	3,1	4,2	5,7
4º/ 1º dia	10	2,5	3,6	4	2,8
4º/ 2º dia	10	0,8	3,5	4	4,6
5º/ 1º dia	10	2,83	4	4,75	4,8
5º/ 2º dia	10	1,4	2,5	>5	>5
6º/ 1º dia	10	3,5	5	6,5	>7
6º/ 2º dia	20	4	4	6,2	7,5
7º/ 1º dia	10	2,9	4	6	>6
7º/ 2º dia	20	2,9	3	>6	>6
8º/ 1º dia	10	3,5	3,5	6	>6
8º/ 2º dia	20	3	3,5	7	>6

5.2.4. Acúmulo de Cromo nas Plantas

A concentração de cromo nas plantas e sua aparência, pode indicar a tolerância que as mesmas possuem em reter um metal, mostrando assim seu potencial para fitorremediação (FABIANI et al., 1996).

A toxicidade do cromo parece ser causada pela reação do mesmo com agentes redutores como o NAD(P)H, os quais reagem com H₂O₂ para gerar o

radical OH^- que causa alterações no DNA e outros efeitos tóxicos. As reações do cromo com grupos de enzimas carboxílicas e sulfídricas também apresentam efeitos tóxicos (CERVANTES et al., 2001).

A habilidade que as plantas apresentam em minimizar estes efeitos e desse modo resistir a altas concentrações, indica a tolerância que as mesmas possuem em relação aos metais.

A Figura 5.8 mostra que os “Reed Bed” que utilizaram *P. australis* apresentaram uma maior concentração de cromo nas folhas e caule quando comparados com os “Reed Bed” que utilizaram *P. purpureum* e *B. decumbens*. Entretanto, *P. australis* não floresceu como o esperado, apresentando sinais não muito saudáveis e um crescimento insatisfatório. Este fato pode ser refletido no conteúdo de cromo das plantas em cada sistema experimental.

Os limites de fitotoxicidade são usualmente citados como percentual de inibição de crescimento. CERVANTES et al., (2001), estudando algumas espécies de cevada, verificaram uma inibição de crescimento de 40% quando as espécies foram expostas a uma concentração de cromo de 5,2 mg/L.

CHANG et al. (1992), também observaram em espécies de milho, uma inibição no crescimento de 50% quando estas foram expostas a concentrações de 5,9 mg/L de cromo.

O *P. purpureum* e a *B. decumbens*, apresentando concentrações de cromo de 6,4 e 4,6 mg/L em suas folhas, respectivamente, não apresentaram inibição no crescimento, sugerindo que estas duas espécies são adequadas para a fitorremediação de águas residuárias contendo cromo. A *P. australis* sempre apresentou sinais não muito saudáveis fato inicialmente atribuído à temperatura da casa de vegetação, sugerindo a incapacidade de adaptação em ambientes tropicais, além da alta concentração de 12,8 mg/L de cromo encontrada nas folhas.

A quantidade retida na parte aérea (8,39 $\mu\text{g/g}$ para o *P. purpureum*, 10,09 $\mu\text{g/g}$ para *B. decumbens* e 28,36 $\mu\text{g/g}$ para *P. australis*) foi muito maior que as descritas na literatura que estão em torno de 0,05 - 0,5 $\mu\text{g/g}$ (ALLEN et al., (1974).

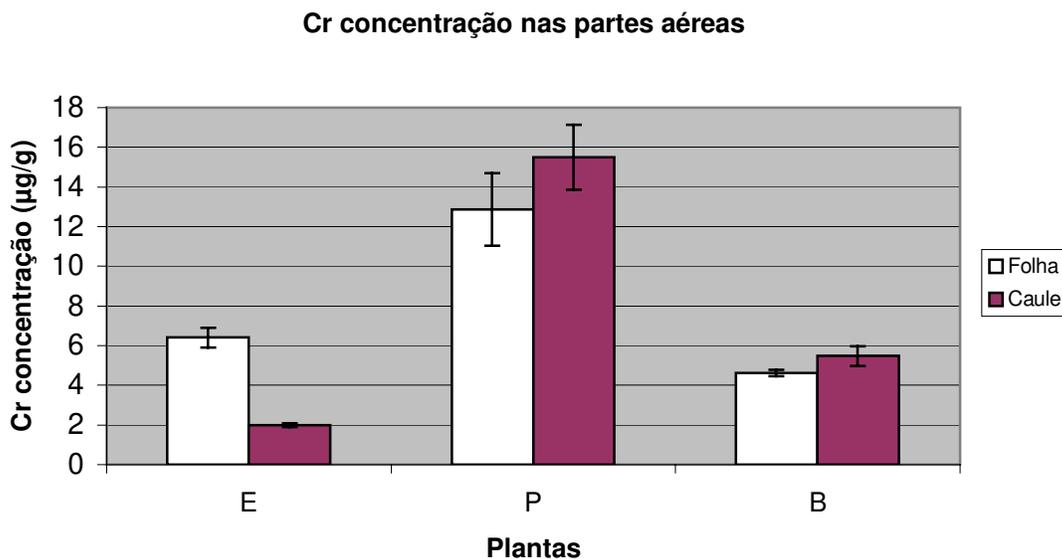


Figura 5.8 – Concentração de cromo nas folhas e caules do *P. purpureum* (E), *P. australis* (P) e *B. decumbens* (B) utilizadas nos experimentos.

O *P. purpureum* apresentou uma capacidade de armazenamento de cromo significativamente maior em suas folhas e caules quando comparada com a biomassa das plantas dos demais sistemas (Figura 5.9). Por sua vez, a biomassa da parte aérea (caule e folha) da *B. decumbens* mostrou um conteúdo de cromo significativamente maior que a *P. australis*.

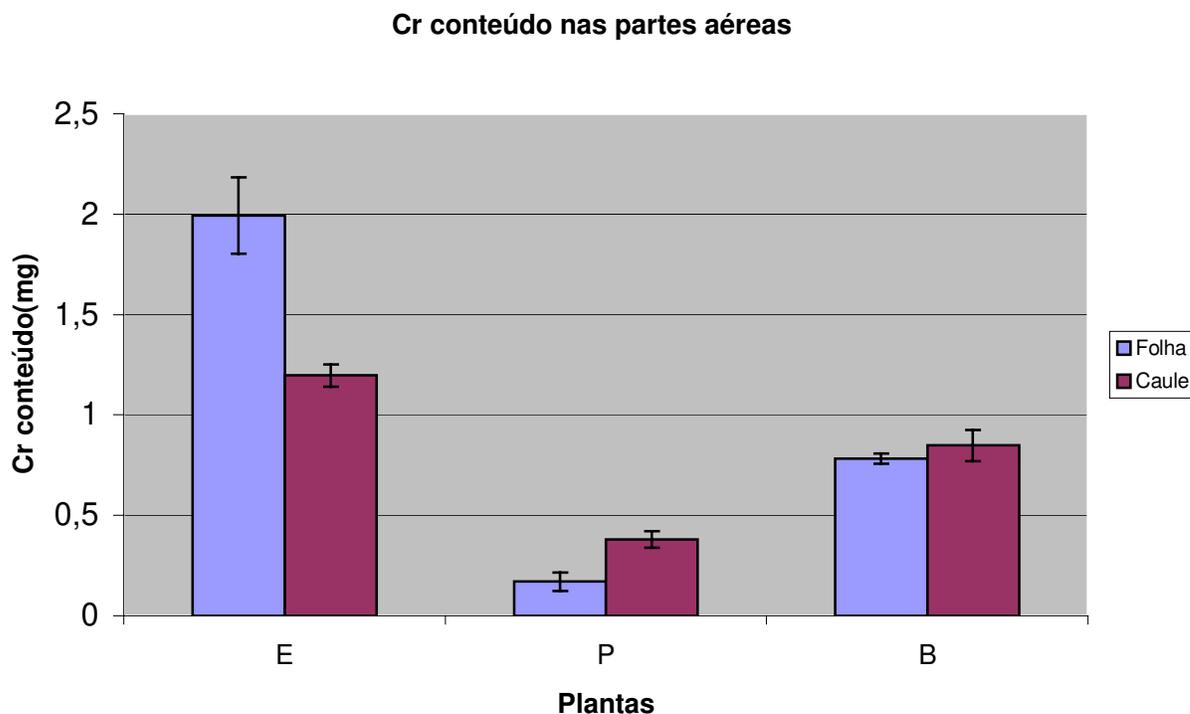


Figura 5.9 – Conteúdo de cromo da biomassa do *P. purpureum* (E), *P. australis* (P) e *B. decumbens* (B) utilizadas nos experimentos.

Cerca de 97-98% de todo o cromo absorvido/adsorvido pelas plantas durante o experimento, ficou retido nas raízes concordando com os achados de AGGANGAN et al., (1996), KHAN (2001) e WETZEL (2001).

A concentração de cromo nas raízes da *B. decumbens* foi significativamente maior que a encontrada nas raízes do *P. purpureum* (Figura 5.10). Entretanto, o *P. purpureum* removeu significativamente mais cromo em virtude da sua grande massa de raiz (Figura 5.11).

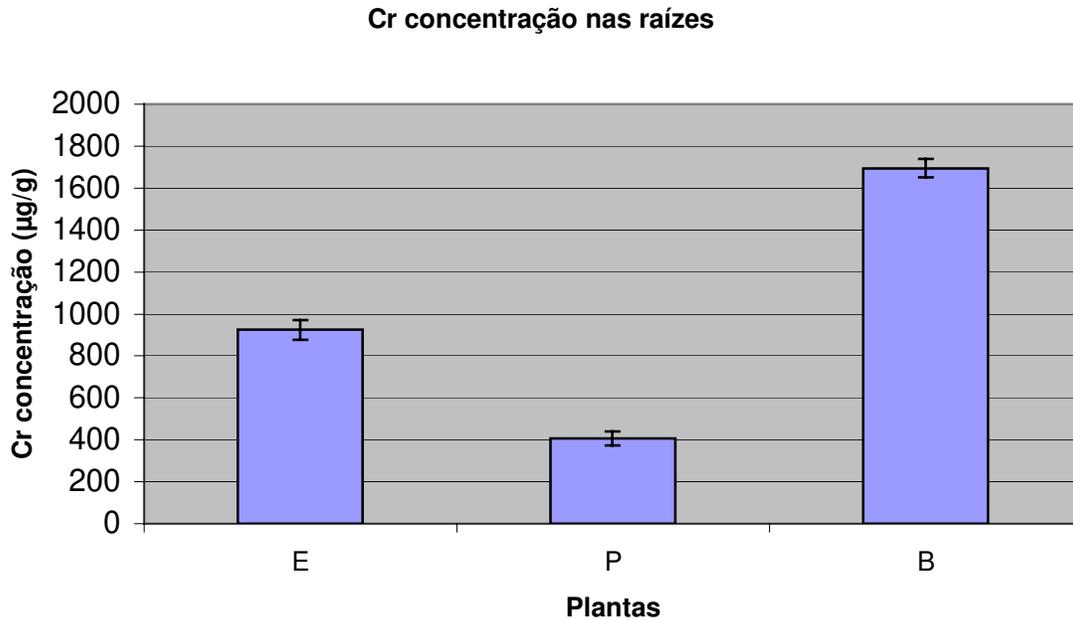


Figura 5.10 – Concentração de cromo nas raízes das plantas *P.purpureum* (E), *P.australis* (P) e *B.decumbens* (B) utilizadas nos experimentos.

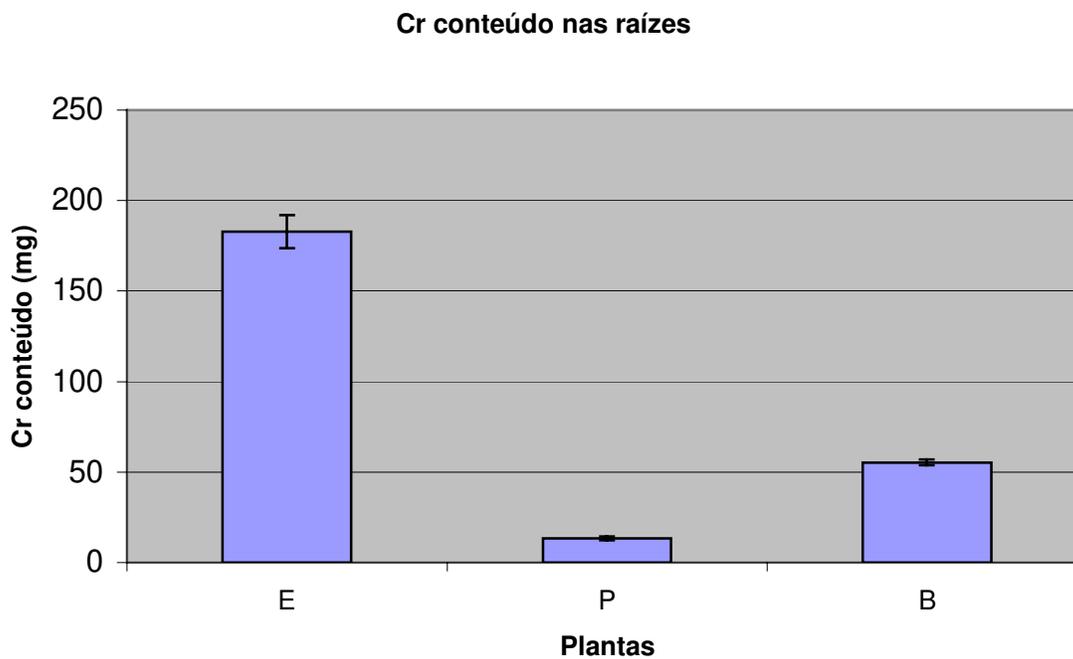


Figura 5.11 – Conteúdo de cromo nas raízes das plantas *P.purpureum* (E), *P.australis* (P) e *B.decumbens* (B) utilizadas nos experimentos.

KHAN (2001), utilizando a *Dalbergia sissoo*, *Acacia arabica* e *Populus euroamericana*, verificou que a maior quantidade de cromo retida por estas espécies localizou-se nas raízes, ratificando os resultados obtidos nesta pesquisa. Este maior acúmulo nas raízes pode ser explicado pela lenta movimentação do cromo das raízes para a parte areal.

JAMES & BARTLETT (1984) e POLPRASERT et al. (1996), utilizando *Typha*, também observaram uma maior quantidade de cromo nas raízes seguido do caule e folhas. Uma maior absorção por parte das raízes pode estar associada a sua grande biomassa juntamente com sua morfologia e sua proximidade com o composto tóxico.

5.2.5. Cromo Total nos Sistemas de Wetlands

No final do experimento, a quantidade de cromo remanescente no efluente final de cada semana e a quantidade de cromo encontrada nos pedregulhos e plantas de cada sistema experimental foi calculada (Tabela 5.6).

O *P. purpureum* e a *B. decumbens* apresentaram a mesma capacidade em reduzir o percentual de cromo adicionado durante as oito semanas de experimento. Para o sistema *P. purpureum* a grande proporção de cromo foi retida na biomassa da planta, o que não pôde ser observado com os sistemas com *B. decumbens* e *P. australis*.

Quanto ao armazenamento do cromo nos pedregulhos verificou-se que os “Reed Bed” com *P. purpureum* foram capazes de reter apenas 67,4% quando comparados com os 90,3% dos “Reed Bed” com *B. decumbens*, mostrando maior capacidade de remoção nos sistemas com *P. purpureum*.

Tabela 5.6 – Cromo (%) remanescente nos sistemas de wetlands

Sist. Reed Bed	Planta	Pedregulho	Efluente
<i>P. purpureum</i>	32%	67,4%	0,6%
<i>B. decumbens</i>	9%	90,3%	0,7%
<i>P. australis</i>	2%	96,5%	1,5%
Controle	0%	97,8%	2,2%

5.3 BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Existe um intenso e crescente interesse na fitorremediação de óleos presentes no meio ambiente (ANDERSON et al., 1993; RADWAN et al., 1995, 1998, 2000, 2002). Entretanto, a literatura é um pouco escassa nesta área e poucos trabalhos vem sendo desenvolvidos nesta linha de pesquisa. Muito pouco se sabe a respeito do uso de “Reed Bed” no tratamento de hidrocarbonetos, embora resultados satisfatórios tenham sido obtidos no decorrer desta pesquisa, abrindo caminhos para estudos mais detalhados no uso da fitorremediação em hidrocarbonetos.

5.3.1. População Microbiana

A concentração de oxigênio vem sendo considerada um dos fatores limitantes para a degradação microbiana dos hidrocarbonetos em ambientes aquáticos e terrestres (JAMISON et al., 1975; von WEDEL et al., 1988).

Análises para verificação da biodegradabilidade de hidrocarbonetos foram realizadas utilizando-se o respirômetro. De acordo com a Figura 5.12, verificou-se

que os hidrocarbonetos escolhidos apresentaram biodegradabilidade. O decano (C10) apresentou um consumo crescente de oxigênio até o sexto dia, quando a maior parte do oxigênio foi consumida, mostrando assim a maior biodegradabilidade que este composto apresentou em virtude da facilidade que as bactérias encontraram em quebrar sua estrutura molecular. O dodecano (C12) e o hexadecano (C16) alcançaram seus consumos máximos de oxigênio em torno do oitavo dia de experimento. Ambos apresentaram consumo de oxigênio semelhante entre si, porém diferentes do decano e octadecano, mostrando maior dificuldade de biodegradação de ambos quando comparados com o decano.

Analisando-se o octadecano (C18) observou-se que o mesmo levou um certo tempo para apresentar um crescente consumo de oxigênio, o que pôde ser atribuído à dificuldade que as bactérias encontraram de adaptação a um substrato mais complexo, alcançando o consumo máximo de oxigênio em torno do nono dia de experimento.

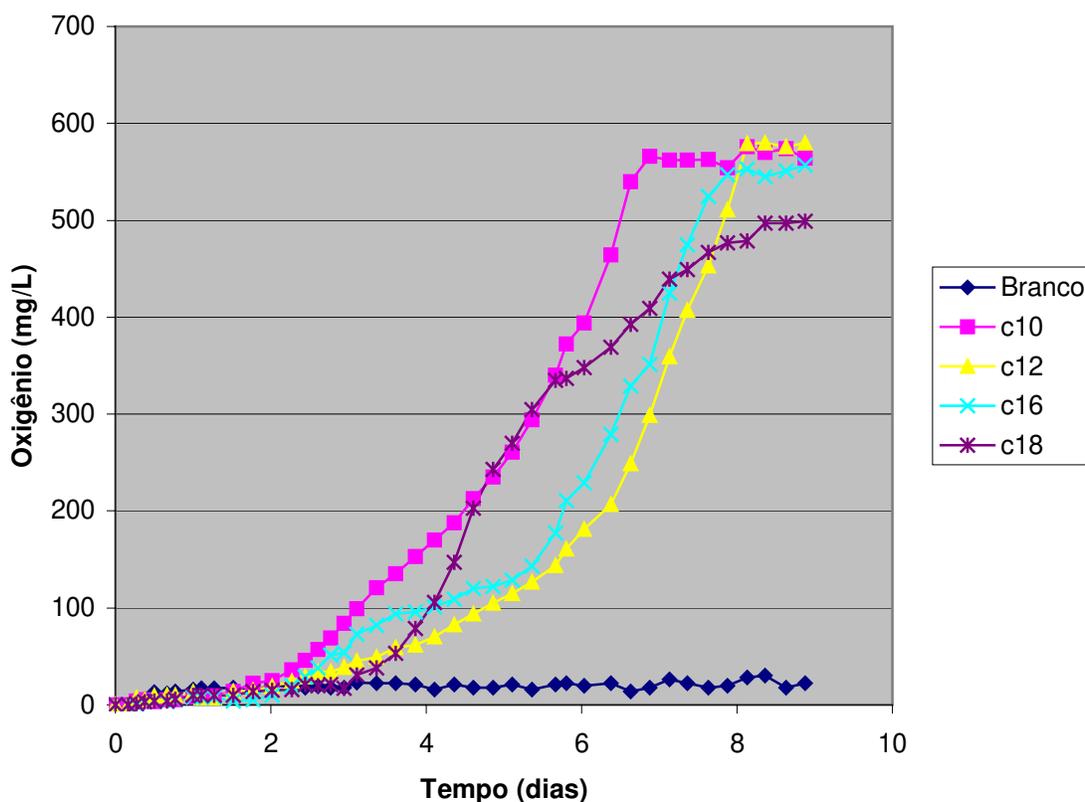


Figura 5.12 – Quantidade de oxigênio consumido em função do tempo por bactérias em amostras contendo decano (C10), dodecano (C12), hexadecano (C16) e octadecano (C18).

5.3.2. Plantas

Analisando as Figuras 5.13 e 5.14, observa-se que a concentração dos hidrocarbonetos estudados foi reduzida de maneira similar pelas espécies *P. purpureum* e *B. decumbens*, confirmando a capacidade que estas apresentam em fitoremediar compostos de difícil degradação.

Variações no octadecano (C18) e docosano (C22) foram observadas com o aparecimento de alguns picos. Estes compostos, por serem sólidos, não se dissolveram muito bem em solução, justificando assim o aparecimento de picos irregulares.

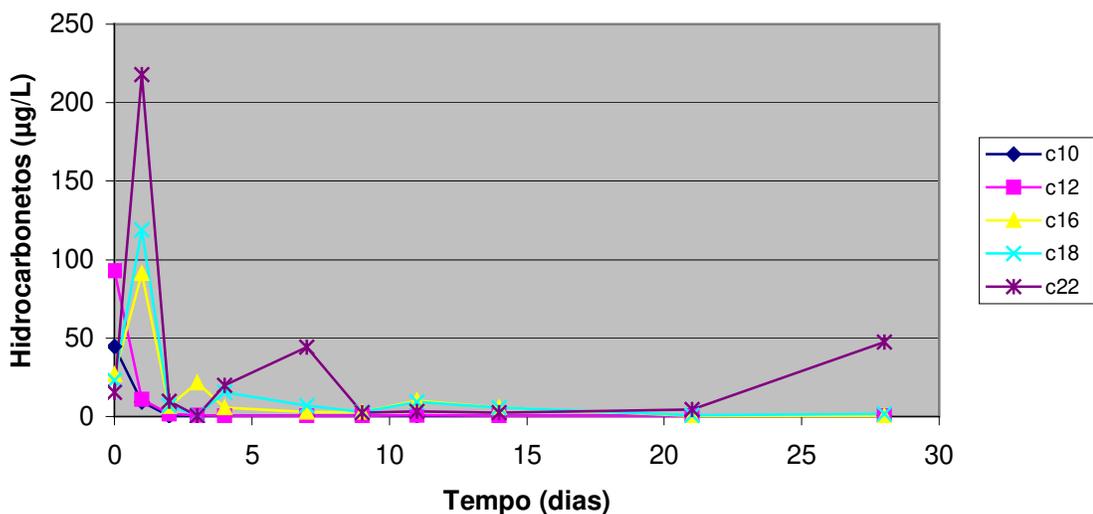


Figura 5.13 – Redução do decano (C10), dodecano (C12), hexadecano (C16), octadecano (C18) e docosano (C22) em função do tempo para a espécie *P. purpureum*.

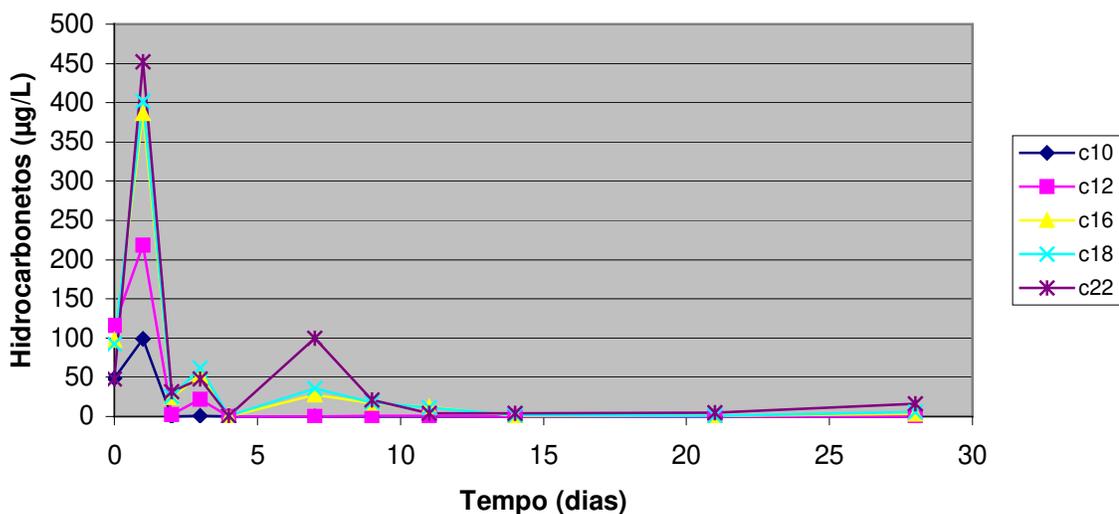


Figura 5.14 – Redução do decano (C10), dodecano (C12), hexadecano (C16), octadecano (C18) e docosano (C22) em função do tempo para a espécie *B. decumbens*.

Observando-se isoladamente o decano, dodecano e hexadecano em cada espécie de planta, verificou-se que para tais compostos, o *P. purpureum* apresentou uma maior capacidade de remoção quando comparado com a *B. decumbens* o que pode ser atribuído a grande biomassa existente nesta espécie proveniente da grande quantidade de raiz apresentada, propiciando desta forma um ambiente adequado para que a degradação fosse realizada de forma mais intensa (Figuras 5.15, 5.16 e 5.17).

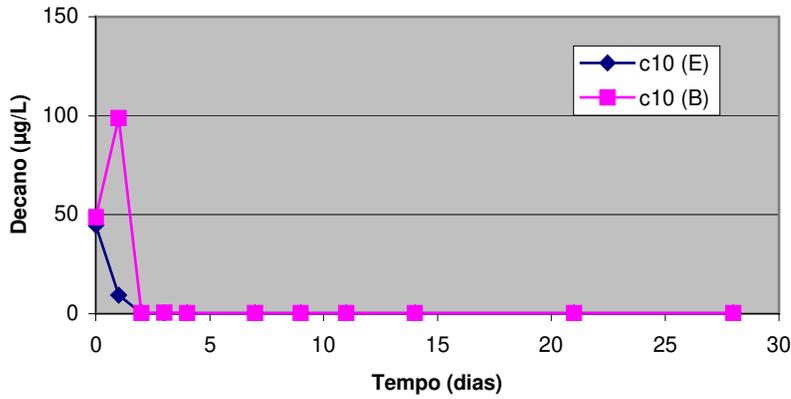


Figura 5.15 – Redução do decano em função do tempo para as espécies *P. purpureum* (E) e *B. decumbens* (B).

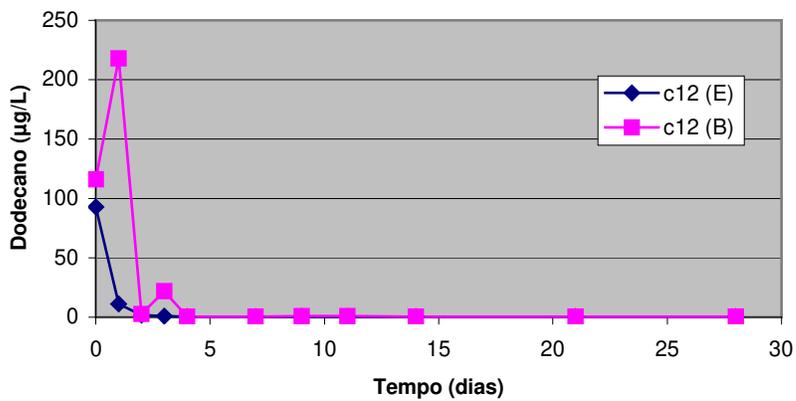


Figura 5.16 – Redução do dodecano em função do tempo para as espécies *P. purpureum* (E) e *B. decumbens* (B).

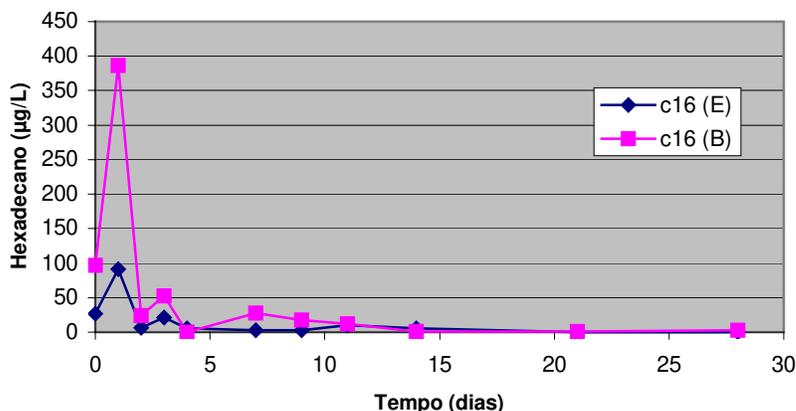


Figura 5.17 – Redução do hexadecano em função do tempo para as espécies *P. purpureum* (E) e *B. decumbens* (B)

Pequenas diferenças foram observadas na maneira pela qual o decano, dodecano e hexadecano foram degradados, o que confirma a complexidade dos compostos, ou seja, quanto maior o peso molecular, mais resistência terá o composto em ser degradado (NAMKOONG et al., 2002) (Figuras 5.15, 5.16 e 5.17). Observando-se o *P. purpureum* notou-se que o decano, por exemplo, levou em média dois dias para ser completamente degradado, enquanto que o dodecano e hexadecano, em torno de três e quatro dias, respectivamente.

Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstraram que ambas as plantas alcançaram uma eficiência de remoção dos hidrocarbonetos testados entre 96,6 – 99,7% para os C10, C12 e C16 e entre 66 – 94% para os C18 e C22. Os estudos realizados com membranas biológicas por SCHOLZ & FUCHS (2000), demonstraram que hidrocarbonetos de cadeia longa (C10-C24) foram biodegradados com eficiência de até 99,2%

JUTEAU et al. (2003), utilizando lodo ativado, verificaram que alguns microorganismos presentes neste lodo foram capazes de biodegradar alguns tipos de hidrocarbonetos.

RADWAN et al. (2002), utilizando macroalgas e um grande número de bactérias associadas, observaram a redução entre 64-98% da quantidade de n-octadecano contida no efluente. As macroalgas e as cianobactérias encontradas nos biofilmes funcionam como sistemas fotossintéticos de oxigênio. Provavelmente, por esta razão, o oxigênio produzido durante a fotossíntese faz com que estes sistemas (bactérias e cianobactérias) utilizem os hidrocarbonetos como “habitat” (fonte de carbono e energia).

Reduções de DQO em torno de 97,5% para o *P. purpureum*, 98,34% para a *B. decumbens*, 95% *P. australis* e 83% para o controle foram observados durante o experimento. NAMKOONG et al. (2002), utilizando lodos ativados, alcançaram reduções entre 94-96%, mostrando o grande potencial dos “Reed Bed” no tratamento de hidrocarbonetos.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados experimentais obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- A aparência saudável e um crescimento contínuo são fatores importantes na escolha de plantas para fitorremediação.
- As plantas *P.purpureum* e a *B. decumbens* se adaptaram em sistemas hidropônicos, apresentando uma eficiente de remoção dos compostos estudados, sendo os melhores resultados obtidos pelo o *P. purpureum*.
- O *P.purpureum* e a *B. decumbens* alcançaram os valores do limite ambiental (0,5 mg/L) para as concentrações de cromo em apenas 3 horas de experimento.
- Diferentes concentrações de cromo (10 e 20 mg/L) não alteraram a eficiência do tratamento.
- A fitorremediação de hidrocarbonetos associado com uma boa população de bactérias nos “Reed Bed” pode ser considerada uma tecnologia promissora na remediação de efluentes contendo óleos.
- O peso molecular dos hidrocarbonetos exerce influência no tempo de degradação destes compostos.
- Fatores como condições climáticas, tempo de detenção, macrófitas utilizadas, maturidade das raízes e a formação dos biofilmes exercem grande influência na eficiência do processo nos “wetlands” construídos.

- A eficiência de operação dos “wetlands” com as espécies *P. purpureum* e *B. decumbens* nas condições estudadas mostrou a possibilidade de aplicação destes sistemas em regiões tropicais.

Muitos trabalhos ainda são necessários para que se possa entender com detalhes o comportamento das plantas e seus sistemas, visando assim à otimização no uso de “wetlands”. Neste sentido, torna-se importante à apresentação de algumas sugestões que possam contribuir para aprofundar a caracterização do novo sistema:

- Testar unidades em escala real para confirmar os resultados obtidos em escala piloto.
- Realizar estudos em policulturas, pois a combinação de diferentes tipos de plantas poderá aumentar a eficiência de tratamento.
- Utilizar outros hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com a finalidade de certificar o potencial fitorremediador de plantas tropicais em “Reed Bed”.
- Estudar bactérias capazes de degradar certos compostos aumentando a eficiência do processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, S.E.; GRIMSHAW, H.M.; PARKINSON, J.A.; QUARMBY, C. (1974). Chemical analysis of ecological materials. Blackwell Scientific Publishing, Oxford. P.314.

AGGANGAN, N.S.; DELL, B.; MALAJCZUK, N. (1996). Effects of Cr and Ni on the growth of ectomycorrhizal fungus *Pisolithus* and the formation of ectomycorrhizas on *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake in vitro. In: Kookana, R.S.; BASKARAM, S.; OLIVER, D.; HAMON, R.; KERCKES, A.; NAIDU, R. editors. Extended abstracts 1st international conference on contaminated and the soil environment in the Australasia - Pacific region. Adelaide, South Australia: CSIRO Division of soils, p.5-6.

ALVES, M.M.; GONÇALES BECA, C.G.; GUEDES DE CARVALHO, R.; CASTANHEIRA, J.M.; SOL PEREIRA, M.C.; VASCONCELOS, L.A.T. (1993). Chromium removal in tannery wastewater polishing by *pinus sylvestris* bark. *Wat. Res*, v.27, n.8, p.1333-1338.

ANDERSON, T.A.; GUTHRIE, E.A.; WALTON, B.T. (1993). Bioremediation in the rhizosphere. Plant roots and associated microbes clean contaminated soil. *Environmental Science Technology*, v.21, p.2630-2636.

ANONYMOUS. (1992). A strategy to stop and reverse wetlands loss and degradation in the mediterranean basin. IWRB and Region Friuli-Venezia Giulia, Italy, 40p.

ARMSTRONG, W. (1967). In: COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295, 2001.

ASHWORTH, R.F. (1991). The factors determining nitrogen removal from sewage using a gravel bed hydroponic treatment system. Portsmouth. Tese (Doutorado)- Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Portsmouth, UK.

BARROS, R.T.V.; CHERNICHARO, C.A.L.; HELLER, L.; Von SPERLING, M. (1995). Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios. Belo Horizonte; DESA/UFMG, v.2, 221p.

BAKER, A.J.M.; McGrath, S.P.; REEVES, R.D.; SMITH, J.A.C. (2000). Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. *Phytoremediation of contaminated soil and water*, p.85-107.

BENN, F.R.; MCAULIFFE, C.A. (1981). Química e poluição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 132 p.

BESTENYANOV, G.P; KROTOV, J.G. (1985). Maximum allowable concentrations of Chemical in the environment, Khimiya, Leningrad. [In Russian].

BROWN, A.C.; MAY, E.; MITCHELL, J.; EL-HOUSSEINI, M.; BAHGAT, M.; BUTLER, J. (1996). Gravel Bed Hydroponic (GBH) treatment of metal contaminated wastewater. Research Monographs in Wastewater Treatment and Reuse in Developing Countries, n.6, 81p.

BULC, T.; VRHOVSEK, D.; KUKANJA, V. (1997). "The use of constructed wetlands for landfill leachate treatment". *Water Science Technology*, v. 35, n.5, p.301-306.

BUTLER, J.E. (1991). The design, construction and operation of Gravel-Bed Hydroponic sewage treatment system. In: *Water and Environmental management, Design and Construction of Works*. Eds. M.D.F. Haigh and C.P. James. p.428-440. Ellis Horwood, London.

CEBALHOS, B.S.O.; OLIVEIRA, H.; MEIRA, S.M.B.S.; KONING, A.; GUIMARÃES, A.O.; SOUZA, J.T. (2001). River water quality improvement by natural and constructed wetland systems in the tropical semi-arid region of northeastern Brazil. *Water Science and Technology*, v. 44. n.11/12, p. 599-605.

CERVANTES, C.; CAMPOS-GARCIA, J.; DEVARIS, S.; GUTIERREZ-CORONA, F.; LOZA-TAVERA, H.; TORRES-GUZMAN, J.C.; MORENO-SANCHEZ, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *Microbiology Reviews*, v.25, p.335-347.

CHANG, A.C.; GRANATO, T.C.; PAGE, A.L. (1992). A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal of environmental Quality*, v.21, n.4, p.521-536.

CHERNICHARO, C.A.L. (1997). Princípios do tratamento biológico de águas residuárias reatores anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 245p.

CHU, H.Y.; CHEN, N.C.; YEUNG, M.C.; TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. (1998). Tide – tanks system simulating mangrove wetland for removal of nutrients and heavy metals from wastewater. *Water Science and Technology*, v.38, n.1, p.361-368.

COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. (2001). Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295.

COSTA, N.de L. (1990). Avaliação agronômica de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* cvs, *Cameroon e Anão*) sob três freqüências de corte. Porto Velho: EMBRAPA- UEPAE, Porto Velho, 4p. (EMPRAPA-UEPAE Porto Velho. Comunicado Técnico, 86).

COSTA, S.M.S.P. (2000). Tecnologia anaeróbia e aeróbia simultânea aplicada ao tratamento de efluentes industriais. Recife. 88p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências da Saúde – Departamento de Nutrição, Universidade Federal de Pernambuco.

DAHAB, M.F.; SURAMPALLI, R.Y.; LIU, W. (2001). Performance modeling of subsurface-flow constructed wetlands systems. *Water Science and Technology*, v.44, n.11/12, p.231-235.

DUSHENKOV, V.; KUMAR, P.; MOTTO, H.; RASKIN, I. (1995). Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Env. Sci. and Tech*, v.29, p.1239-1245.

ELLIOTT, E.T.; COLEMAN, D.C.; INGHAM, R.E.; TROFYMOW, J.A. (1984) Carbon and energy flow through microflora and microfauna in the soil subsystem of terrestrial ecosystems. In: Klug, M.J. and Reddy, C.A. (eds) *Current Perspectives in microbial Ecology*. American Society for Microbiology, Washington. p. 424-433.

FABIANI, C.; RUSCIO, F.; SPADONI, M.; PIZZICHINI, M. (1996). Chromium (III) salts recovery process from tannery wastewaters. *Desalination*, v.108, p. 183-191.

FILHO, C.V.S. (1996). Brachiaria – espécies e variedades recomendadas para diferentes condições, por Cecílio V.S.F. Campinas, coordenadoria de assistência técnica integral- CATI, 26p, Boletim Técnico.

FLESSA, H.; FISCHER, W.R. (1992). In: COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295, 2001.

FLORES MONTE, M.J. (1996). Variação nictemeral do fitoplâncton e parâmetros hidrológicos no canal de Santa Cruz, Itamaracá, Pernambuco. Recife. 124p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Oceanografia – Universidade Federal de Pernambuco.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; Van ANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. (1999). Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS J.R. (coord). PROSAB – Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro, p.29-52, 435p.

FOX, I.; WHARFE, J.R. (1989). Recent advances in sewage purification-gravel Reed Bed treatment systems. *New Science and Technology* – Developments for the Future Water Industry. IWEM (South East) Symposium, April.

GERSBERG, R.M.; ELKINS, B.V.; LYON, S.R.; GOLDMAN, C.R. (1984). Role of aquatic plants in wastewater treatment by artificial wetlands. *Water Res*, v.20, p.363-368.

GROSSE, W.H.; BUCHEL, B.; TIEBEL, H. (1991) In: COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295, 2001.

HAFEZ, A.I.; EL-MANHARAWY, M.S.; KHEDR, M.A. (2002). RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot - scale study, Part 2. *Desalination*, v.144, p.237-242.

HAGENDORF, U.; DIEHL, K.; FEUERPFEL, I.; HUMMEL, A.; SZEWZYK, R. (2000). “Retention of microbiological organism in constructed wetlands”. In: Proceeding 7th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. Lake Buena Vista, Florida, USA, p.391-397.

HARBEL, R. (1999). Constructed wetlands: a chance to solve wastewater problems in developing countries. *Water Science and Technology*, v.40, n.3, p.1-17.

HILEY, P.D. (1995). The reality of sewage treatment using wetlands. *Water Science and Technology*, v.32, n.3, p.329-338.

HMSO. (1984).Suspended, settleable and total dissolved solids in waters and effluents 1980. *Methods for the Examination of Waters and Associated Materials*. Second edition. Her Majesty's Stationary Office

HMSO. (1989). 5 day biochemical oxygen demand (BOD₅) (with dissolved oxygen in waters, amendments, 1988). *Methods for the Examination of Waters and Associated Materials*. Second edition. Her Majesty's Stationary Office

HTTP: // www.geocities.com/Rainforest/wetlands/4710/questoes.h.html. Questões ambientais no Brasil. Acesso em 10 fev.2004.

HUNT, P.G.; POACH, M.E. (2001). "State of the art for animal wastewater treatment in constructed wetlands". *Water Science and Technology*, v.44, n. 11/12, p.19-25.

HUSBAND, J.D.; MARTIN, C.D.; JOHNSON, K.D. (2000). "A review of constructed wetlands treatment technology for industrial wastewater treatment". In: Proceeding 7th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. Lake Buena Vista, Florida, USA, p.1261-1270.

JAMES, B.R.; BARTLETT, R.J. (1984). Plant soil interactions of chromium. *J. Environ. Qual*, v.13, n.1, p.67-70.

JAMISON, V.M.; RAYMOND, R.I.; HUNDSON, Jr. (1975). Biodegradation of high-octane gasoline in ground water. *Developments in Industrial Microbiology*, v.16, p.305-312.

JAYNES, M.L.; CARPENTER, C.R. (1986). In: COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295, 2001.

JUTEAU, P.; BISAILLON, J.G.; LÉPINE, F.; RATHEAU, V.; BEAUDET, R.; VILLEMUR, R. (2003). Improving the biotreatment of hydrocarbons – contaminated soils by addition of activated sludge taken from the wastewater treatment facilities of an oil refinery. *Biodegradation*, v.14, p.31-40.

KADLEC, R.H.; KNIGHT, R.L.; (1996). *Treatment wetlands*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

KHAN, A.G. (2001). Relationships between chromium biomagnification ratio, accumulation factor, and mycorrhizae in plants growing on tannery effluent-polluted soil. *Environmental International*, v.26, p. 417-423.

KNIGHT, R.L. (1993). In: COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295, 2001

KIVAISI, A.K. (2001). The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. *Ecological Engineering*, v.16, p.545-560.

KOCAOBA, S.; AKCIN, G. (2002). Removal and recovery of chromium and chromium speciation with Minteqat2. *Talanta*, v.57, p.23-30.

KOETZ, P.R.; FARIA, O.L.V.; NUNES, W.A. (1995). Tratamento de efluentes homogeneizados de curtume por digestão anaeróbia em reatores de fluxo ascendente. *Agrociência*, v.1, n.1, p.23-29.

MANT, C.M. (2001). Studies on the use of *Salix viminalis* for the phytoremediation of wastewaters. Portsmouth. 176 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Portsmouth.

McGrath, S.P.; Smith, S. (1990). Chromium and nickel. In: Heavy metals in soil (alloway, B.J., Ed.), p.125-150. Wiley, New York.

METCALF & EDDY. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment disposal reuse*. 3 ed. New York, McGraw-Hill International.

MILLERO, F.J.; SOHN, M.L.(1992). Chemical Oceanography. Boca Raton: CRC Press. 531p.

MISHRA, S.; SHANKER, K.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S.; SHRIVASTAV, R.; DASS, S.; PRAKASH, S. (1997). A Study on the uptake of trivalent and hexavalent chromium by paddy (*Oryza sativa*): possible chemical modifications in rhizosphere. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.62, p.53-58.

MOORE, B.C.; LAFER, J.E.; FUNK, W.H. (1994). Influence of aquatic macrophytes on phosphorus and sediment porewater chemistry in a freshwater wetland. *Aquatic Botany*, v.49, p.137.

MOSHIRI, G.A. (1993). Constructed wetlands for water quality improvement. Boca Raton, Lewis Publishers, 631p.

MULGREW, A.; WILLIAMS, P. (2000). Biomonitoring of Air Quality Using Plants. Air Hygiene Report n. 10. Disponível em: <http://www.umweltbundesamt.de/whocc/AHR10/content2.htm>. Acesso em 18 abr.2004.

NAMKOONG, W.; HWANG, E.Y.; PARK, J.S.; CHOI, J.Y. (2002). Bioremediation of diesel - contaminated soil with composting. *Environmental Pollution*, v.119, p.23-31.

NASCIMENTO, R.A. (1996). Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústrias alimentícias. Campinas. 112p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas.

PADILLA, A.P.; TAVANI, E.L. (1999). Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis. *Desalination*, v.126, p.219-226.

PLATZER, C. (2000). “Development of reed bed systems – a European Perspective”. In: Proceeding 7th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. Lake Buena Vista, Florida, USA, p.23-28.

PESSOA, C.A.; JORDÃO, E.P. (1982). tratamento de esgotos domésticos. 2ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 56 p.

PETERSON, P.J.; GIRLING, C.A. (1981). Other trace metals. In: Leep NW, editor. Effect of heavy metal pollution on plant function. London: Applied Science Publ. p.1-7.

POLPRASERT, C.; DAN, N.P.; THAYALAKUMARAN, N. (1996). Application of constructed wetlands to treat some toxic wastewater under tropical conditions. *Water Science and Technology*, v.34, n.11, p.165-171.

RADWAN, S.S.; SORKHOH, N.A.; EL-Nemr, I. (1995). Oil biodegradation around roots. *Nature*, v.376, p.302.

RADWAN, S.S.; AL-Awadhi, H.; SORKHOH, N.A.; EL-Nemr, I.M. (1998). Rhizosphere hydrocarbon-utilizing microorganism as potential contributors to phytoremediation for the oil Kuwaiti desert. *Microbiological Research*, v.153, p-247-251.

RADWAN, S.S.; AL-Awadhi, H.; EL-Nemr, I.M. (2000). Cropping as a phytoremediation practice for oily desert soil with reference to crop safety as food. *International Journal of Phytoremediation*, v.2, p-383-396.

RADWAN, S.S.; AL-HASAN, R.H.; SALAMAH, S.; AL-DABBOUS, S. (2002). Bioremediation of oily sea water by bacteria immobilized in biofilms coating macroalgae. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.50, p.55-59.

RAI, U.N.; SINHA, S.; TRIPATHI, R.D.; CHANDRA, P. (1995). Wastewater treatability potential of some aquatic macrophytes: Removal of heavy metals. *Ecological Engineering*, v.5, p.5-12.

RASKIN, I.; SMITH, R.D.; SALT, D.E. (1997). Phytoremediation of metal: using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, v.8, p.221-226.

REDDY, K.R.; D'ANGELO, E.M.; DEBUSK, T.A. (1989). In: COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295, 2001

SALATI, E.Jr.; SALATI, E.; SALATI, E. (1999). Wetland projects developed in Brazil. *Water Science and Technology*, v. 40, n.3, p.19-25.

SALT, D.E.; SMITH, R.D.; RASKING, I. (1998). Phytoremediation. *Annu. Rev.Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* v.49, p.643-668.

SCHOLDZ, W.; FUCHS, W. (2000). Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor. *Water. Res*, v.34, n.14, p.3621-3629.

SENDULSKY, T. (1977). Chave para identificação de *Brachiaria*. *Journal Agroceres*. v.5, n.56, p. 4-5.

SHARAF, I. (1986). *Chemometrics*. New York, John Wiley.

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.Jr. (1977). *Indústrias de processos químicos*. 4ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 717 p.

SHUTES, R.B.E.; REVITT, D.M.; SCHOLE, L.N.L.; FORSHAM, M.; WINTER, B. (2001). "An experimental constructed wetlands systems for treatment of highway runoff in UK". *Water Science and Technology*, v.44, n.11/12, p.571-578.

SIMI, A.L.; MITCHELL.; S.A. (1999). Design and hydraulic performance of a constructed wetland treating oil refinery wastewater. *Water Science and Technology*, v.40, n.3, p.301-307.

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

SONG, Z.; WILLIAMS, C.J.; EDYVEAN, G.J. (2000). Sedimentation of tannery wastewater. *Wat. Res*, v.34, n.7, p.2171-2176.

STEINER, G.R.; COMBS, D.W. (1993), 'Small constructed wetlands for domestic wastewater treatment and their performance', In G.Moshiri (ed), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, CRC Press, Boca Raton, FL.

STEWART, H.T.L.; HOPMANS, P.; FLINN, D.W.; HILLMAN, T.J. (1990). Nutrient accumulation in trees and soil following irrigation with municipal effluent in Australia. *Env. Pollution*, v.63, p.155-177.

STOTT, R.; WILLIAMS, J. (1996). Pathogen removal and microbial ecology in Gravel Bed Hydroponic (GBH) treatment of wastewater. University of Portsmouth. Department of Civil Engineering. UK.

TABOSA, J.N.; AZEVEDO NETO, A.D.; REIS, O.V.; FARIAS, I.; TAVARES, J.J.; LIRA, M.A. (1999). Forage millet evaluation on harvest stage in the semi-arid region of Pernambuco State- Brazil. In: International pearl millet workshop, Brasília. Anais dos IPMW. Embrapa, p.208-212.

TANNER, C.C. (2001). Plants as ecosystem engineers in subsurface-flow treatment wetlands. *Water Science and Technology*, v.44, n.11/12, p.9-17.

TCACENCO, F.A.; BOTREL, M. De A. (1994). Identificação e avaliação de acessos e cultivares de Capim Elefante. In: CARVALHO, M.M.; ALVIM, M.J.; XAVIER, D.F., CARVALHO, L. de A. (Ed.) *Capim elefante: produção e utilização*. Embrapa – CNPGL. p. 1-30.

VALLE, C.B.do. (1990). Coleção de germoplasma de espécies de brachiaria no CIAT: Estudos básicos visando o melhoramento genético. Campo Grande, Embrapa – CNPGC. 33p. (Embrapa – CNPGC. Documento, 46).

Van HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. (1994). Tratamento anaeróbio de esgotos: um Manual para regiões de clima quente. Campina Grande: Epgraf.

Van Zyl, H.O.; LORENZEN, L. (1999). Bioremediation of diesel contaminated soil using pilot scale biopiles. In: Alleman, B.C., Leeson, A. (Eds), Bioreactor and Ex-Situs Biological Treatment Technologies. Battelle Press, Columbus, Ohio, p.51-56.

VLyssides, A.G.; ISRAILIDES, C.J. (1997). Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. *Environmental Pollution*, vol.97, n.1/2, p.147-152.

Von SPERLING, M. (1995). Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.]
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v.1, 240 p.

Von WEDEL, R.J.; MOSQUERA, J.F.; GOLDSMITH, C.D.; HATER, G.R.; WONG, A.; FOX, T.A.; HUNT, W.T.; PAULIUS, M.S.; QUIROS, J.M.; WIEGEND, J.W. (1988). Bacterial biodegradation of petroleum hydrocarbons in ground water; in situ augmented bioreclamation with enrichment isolates in California. *Water Science and Technology*, v.20, p.501-503.

WALLACE, S. (1998). Putting wetlands to work. Civil Engineering, 98-007-0057. American Society of Civil Engineers, New York.

WETZEL, R.G. (2001). Fundamental processes within natural and constructed wetlands ecosystems: short - term versus long - term objectives. *Water Science and Technology*, v.44, n.11/12, p.1-8.

WILLIAMS, J.B. (1993). Microbial factors affecting the design and operation of a gravel bed hydroponic sewage treatment system. Portsmouth. p.88-92. Tese (Doutorado) - Universidade de Portsmouth.

WILLIAMS, J.; ASHWORTH, R.; FORD, M.; MAY, E.; LOVERIDGE, R.; BAHGAT, M.; BUTLER, J. (1995). Physical and chemical aspects of sewage treatment in Gravel Bed Hydroponic (GBH) systems. Research Monographs in Wastewater Treatment and Reuse in Developing Countries. University of Portsmouth, n.2, 82p.

WIUM-ANDERSEN, S.; ANDERSEN, J.M. (1992). In: COLEMAN, J.; HENCH, K.; GARBUTT, K.; SEXSTONE, A.; BISSONNETTE, G.; SKOUSEN, J. Treatment of domestic wastewater by three plant species in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, v.128, p.283-295, 2001

Phytoremediation of Chromium by Model Constructed Wetland

Catherine Mant^{a*}, Sylvia Costa^b, John Williams^a and Elias Tambourgi^b

^aDepartment of Civil Engineering, University of Portsmouth, Portsmouth, Hampshire, PO1 3HF, UK

^bUniversidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, Sao Paulo, Brazil

*Corresponding author, telephone 023 92842399, fax 023 92842521, e mail

Catherine.mant@port.ac.uk

Abstract

Chromium is a pollutant present in tannery wastewater, its removal is necessary for protection of the environment. *Penisetum purpureum*, *Brancharia decumbens* and *Phragmites australis* were grown hydroponically in experimental gravel beds to determine their potential for the phytoremediation of solutions containing 10 and 20 mg Cr dm⁻³. These concentrations, similar to tannery wastewater after initial physico-chemical treatment were used with the aim of developing an economic secondary treatment to protect the environment. All the systems achieved removal efficiencies of 97 – 99.6% within 24 hours. *P. purpureum* and *B. decumbens* removed 78.1% and 68.5% respectively within the first hour. Both *P. purpureum* and *B. decumbens* were tolerant of the concentrations of chromium applied, but *P. purpureum* showed the greatest potential because its faster growth and larger biomass achieved a much greater chromium removal over the whole length of time of the experiment.

Keywords: Chromium, Constructed wetland, Phytoremediation, *Penisetum purpureum*, *Branchiaria decumbens*, Tannery wastewater.

1. Introduction

Brazil is one of the five biggest producers of leather in the world, Rio Grande do Sul, in the south of Brazil is the principal state with 185 factories producing fourteen million skins per year, which results in approximately 14 million cubic metres of tannery wastewater per year (Koetz et al., 1995). Tannery wastewaters are characterized by being strongly alkaline with a high oxygen demand and a high salt content, one of which is chromium (Bajza and Vrcek, 2001). Nowadays chrome tanning is favoured by the majority of the leather industry because of the speed of processing, low cost, colour of leather and greater stability of the resulting leather (Hafez et al., 2002). However, uptake of the chromium into the leather is not complete and relatively large amounts are found in the effluent. Estimates range from 2,000 – 3,000 mg dm⁻³ (Bajza and Vrcek, 2001) to 3 – 350 mg dm⁻³ (Vlyssides and Israilides, 1997).

If these wastewaters are not treated before discharge they can cause serious environmental pollution. Treatment of these wastewaters is expensive, so many poorer countries only employ an initial treatment. Primary treatment may employ biological, oxidation or physico-chemical processes. These treatments though often still leave chromium levels in the wastewater above the legal discharge limit for surface waters, which in Brazil is 0.5 mg dm⁻³ (Alves et al., 1993). Therefore in the case of chromium further treatment is often required. Ion exchange resins (Kocaoba and Akcin, 2002), reverse osmosis (Hafez et al., 2002) and an electrolysis system (Vlyssides and Israilides, 1997) have all been investigated as methods of further purification. These methods however, are expensive and are often not considered cost effective for small sized tanneries. The phytoremediation of soils polluted with

tannery effluent using trees with tolerant mycorrhizal fungi has been investigated by Khan (2001), and is thought to have potential.

This paper investigates the potential of a constructed wetland for the phytoremediation of chromium directly from the wastewater after the primary treatment. Two tropical species, *Penisetum purpureum* and *Branchiaria decumbens*, and a global species, *Phragmites australis* were tested in the system. The rate of reduction of chromium from the liquid and the tolerance of the plants to chromium were studied using small experimental units in order to assess the potential of larger constructed wetland systems for the phytoremediation of chromium from tannery wastewaters.

2. Materials and methods

2.1. Experimental wetland

The experimental wetland systems each consisted of two 30 litre square tanks. The upper tank contained five centimetres of 25mm gravel in the base followed by 15 cm of 10mm gravel. The lower tank contained the treatment solution, which was pumped onto the gravel bed at a rate of three litres per minute in a two hours on, half an hour off regime. The upper tank had an exit pipe near the base, through which the treatment solution returned to the lower tank to achieve a continuous re-circulating system (Figure 1). Four wetland systems were constructed, one was a control, containing no plants, the other three were planted up with one of three species under investigation, *P. purpureum*, *B. decumbens* or *P. australis*. The systems were then irrigated with primary settled sewage for two months to allow the plants to establish and for a healthy biofilm to develop on the gravel and roots. The experiment was carried out in a glasshouse to achieve the tropical environment found in Brazil.

2.2. Experimental procedure

The wetlands were irrigated with a nutrient (Long Ashton) solution at one-quarter strength, to achieve a similar strength of nutrients to that of primary settled wastewater, this was amended with chromium at 10 and 20 mg dm⁻³. These two concentrations were chosen because in Portugal the concentration of chromium found in tannery effluents after physico-chemical treatment is between 5 and 20 mg dm⁻³ (Alves et al., 1993). A stock solution of 1,000 mg dm⁻³ chromium was prepared from CrK(SO₄)₂12H₂O. Chromium (III) sulphate was used in the experiment because this is the salt used in tanning. A suitable volume of this stock was then added to each tank to give 10 or 20 mg dm⁻³.

The experiment ran for eight weeks. Each week fresh nutrient solutions were prepared. On day one of each week the nutrient solution was amended with 10 mg dm⁻³ of chromium. Samples of the effluent were then taken at regular intervals for the first six hours and then first thing the next morning, the samples were acidified with 2 cm³ of concentrated nitric acid. On day two another 10 mg dm⁻³ of chromium was added to the tanks and samples were again taken throughout the day and acidified. For the last three weeks on the second day of each weekly experiment 20 mg dm⁻³ was added in order to subject the plants a greater toxicity and to try to attain saturation capacity of the model system.

2.3. Analysis of experiment

The treatment solution samples were analysed for chromium on an atomic absorption spectrophotometer (Pye Unicam SP9). At the end of the experiment the plants were harvested, dried at 105°C, samples (1g aerial parts and 0.3g for the roots)

were then digested in 10 cm³ concentrated nitric acid in a warm (60°C) water bath for two hours, filtered through a Whatman 540 filter paper, made up to volume and then analysed on the atomic absorption spectrophotometer.

The amount of chromium which had been adsorbed or absorbed to the gravel or the biofilm on the gravel was examined by digesting a sample of gravel (50g) in 50 cm³ of 1 M HNO₃ acid in a warm (60°C) water bath for two hours, filtered, made up to volume and analysed by atomic absorption spectrophotometry.

Statistical analysis of the data was carried out using MINITAB (MINITAB Inc. USA, release 13.1). Statistical differences between treatments were determined by analysis of variance. Results were considered significant at $p < 0.05$.

3. Results

3.1. Removal of chromium from the treatment solution

In both the 10 and 20 mg dm⁻³ experiments and throughout the eight weeks of experimentation the removal of chromium from the solution by each wetland system followed a similar pattern of decline. As an example Figure 2 shows the data from the 10 mg Cr dm⁻³ application on week 7. The efficiency of the different wetlands was examined firstly by studying the percentage reduction of chromium in the water phase in the first hour, and secondly by the time taken to decrease to below the environmental limit of 0.5 mg dm⁻³ (Alves et al., 1993).

Analysis of the percentage reduction in chromium after one hour in all of the 10 mg dm⁻³ experiments shows that there is no difference in the performance between *P. purpureum* (78.1%) and *B. decumbens* (68.5%), and that these two species performed significantly better than *P. australis* (56.7%) and the control (47.2%). There was no significant difference in performance in the first hour of the experiment between these

latter two systems. When the systems were sampled the next day (24 hours) all had achieved removal efficiencies of 97 – 99.6%. Similar results were obtained for the 20 mg Cr dm⁻³ solutions.

The time taken for the chromium to be reduced to below the environmental limit of 0.5 mg dm⁻³ is an important factor to consider, as an increase in time would indicate that the system could be reaching its capacity to retain the metal. It is clear from the data (Table 1) that in the control and the *P. australis* systems the time taken to reach the environmental limit does increase. In the other two systems an increase in time is not readily obvious. In addition these two systems did not take any longer to reduce 20 mg dm⁻³ of chromium than they did for the 10 mg dm⁻³.

3.2. Accumulation of chromium in the plants

The concentration of chromium in the plants and whether they appear healthy or not can indicate the tolerance of that plant to the metal concerned, and therefore their potential for phytoremediation. *P. australis* had a significantly greater concentration of chromium in its leaves and stems than *P. purpureum* and *B. decumbens* (Table 2). *P. australis* however did not thrive in the system and although it did not exhibit the classical signs of chromium toxicity (Sharma et al., 2003) it was not healthy and did not grow well. This fact is reflected in the chromium content, the concentration multiplied by the dry weight of the plant biomass in each experimental system (Table 3). Both the leaf and stem biomass of the *P. purpureum* contained significantly more chromium than the plants in the other systems. The biomass of the aerial parts of *B. decumbens* contained significantly more chromium than that of *P. australis*. The concentration of chromium in the roots of *B. decumbens* was significantly greater than

that found in the roots of *P. purpureum*. The *P. purpureum* however removed significantly more chromium because of its greater root mass.

3.3. Chromium partitioning in the wetland system

At the end of the experiment the amount of chromium remaining in the solutions at the end of each week (concentration x litres remaining in the tank) were summed, and the amount (concentration x mass) found on the gravel and in all the plants for each experimental system were calculated and are displayed as percentages in Table 4. Both *P. purpureum* and *B. decumbens* cleaned up the solution to a similar level. Only 0.6% and 0.7% respectively of the total chromium added over the eight-week experiment was accounted for in the water phase. In the *P. purpureum* system a greater proportion of chromium was accounted for in the plant biomass than in the *B. decumbens* system (32% and 9% respectively). In the *P. purpureum* system the gravel only contained 67.4% of the chromium compared to 90.3% in the *B. decumbens* system suggesting that there will be more capacity for chromium removal remaining in the *P. purpureum* system than in the *B. decumbens* system, therefore, it should have a longer useful lifetime.

4. Discussion

4.1. Phytoremediation by the experimental systems

The wetland system currently under investigation might not match ion exchange resin treatment (Kocaoba and Akcin, 2002) for speed (20 minutes) of treatment, but the *P. purpureum* and *B. decumbens* systems achieved a similar percentage removal (95%) in 3 – 4 hours, and up to 99.6% within 24 hours.

The potential of other biological systems to remove chromium from wastewaters have been investigated. Alves et al. (1993), using pine bark achieved 90% removal in 16 hours. Soltan and Rashed (2003), using water hyacinths growing hydroponically in culture solutions containing a mixture of metals at 10 mg dm^{-3} achieved removal of only 17.5% of the chromium in 24 hours. The superior removal efficiency and speed of chromium removal achieved by the two tropical grasses in the experimental constructed gravel wetlands currently under investigation is clear. This type of system may therefore have the potential to aid in the cleaning of tannery wastewaters in poorer countries.

Although this work was conducted on nutrient solutions containing chromium, in the UK constructed gravel *P. australis* beds have been used for many types of wastewater and are considered to be fairly robust. The parameters (BOD, COD, Cl^- and NH_4^+) of tannery wastewater (Vlyssides and Israilides, 1997) are broadly similar to the parameters of landfill leachate (Tyrrel et al., 2002) and it has previously been suggested (Jenssen et al., 1994) that constructed ponds and wetlands treating landfill leachate have a high treatment efficiency. Therefore, having shown that these tropical grasses can withstand the concentration of chromium expected in the tannery wastewater these systems should be healthy enough to be able to reduce the BOD and COD in this wastewater as well.

4.2. Chromium tolerance of the plants

97 – 98% of all the chromium taken up by the plants during the experiment remained below ground, in/on the roots. The amounts taken up into the aerial parts constitute increased concentrations compared to quoted (Allen et al., 1974) normal concentrations ($0.05 - 0.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$).

Chromium toxicity is thought to be caused by the reaction of the chromium with reducing agents, such as NAD(P)H, which in turn react with H₂O₂ to generate damaging ·OH radicals as well as chromium reacting with the carboxyl and sulfhydryl groups of enzymes thereby inhibiting their activity (Cervantes et al., 2001). The ability of a plant to minimise these effects and thereby withstand greater concentrations indicates a plant's tolerance to the metal. Phytotoxicity thresholds are usually quoted as a percentage of growth inhibition. Comparisons of the phytotoxicity thresholds of some other grasses with the chromium concentrations found in the grasses currently under investigation suggests that they might exhibit an enhanced tolerance to chromium. Barley seedlings exhibited a 40% growth inhibition when grown in a solution containing 5.2 mg Cr dm⁻³ (Cervantes et al., 2001). Maize exhibited 50% growth inhibition at tissue concentrations of 5.9 mg Cr kg⁻³ (Chang et al., 1992). *P. purpureum* and *B. decumbens* exhibited similar leaf tissue concentrations (6.4 and 4.6 mg Cr dm⁻³ respectively) and were growing in a more concentrated solution of chromium, but they were still growing healthily. This suggests that these two grasses may therefore be suitable for phytoremediation of wastewaters containing chromium. The *P. australis* never looked healthy in the system, it was initially thought that it was not suited to the tropical temperatures in the greenhouse. However it is more likely that the 12.8 mg Cr dm⁻³ found in its leaves was above its phytotoxicity threshold. Therefore *P. australis* is not suitable for the phytoremediation of chromium in a tropical environment.

The ability of the plants to stay healthy and therefore continue to grow is an important factor in the choice of plants for phytoremediation. A plant will only take up the metal to any great extent if it is growing, and it will only grow if it can tolerate the concentration of metal in the media in which it is growing. Although phytoremediation

of the solution was achieved by both tropical grasses, *P. purpureum* is favoured over *B. decumbens* for use in the system because its much greater growth rate and biomass production removed a greater amount of chromium.

5. Conclusion

Although further treatment of tannery wastewater after initial physico-chemical treatment, using methods such as ion exchange (Kocaoba and Akcin, 2002) or reverse osmosis (Hafez et al., 2002) are efficient; they are however, in terms of energy and/or chemicals used considered expensive. Therefore for small factories these treatments are often not considered to be commercially viable (Khan, 2001). This current research indicates that a biological system such as the constructed wetland under investigation, using *P. purpureum*, could achieve the same, or similar levels of clean up. Biological systems such as constructed wetlands are often very cost efficient (Jenssen et al., 1994). Therefore the development of this experimental system into a large-scale working unit offers an attractive proposition for poorer countries needing to protect their environment.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Brazilian research foundation body CAPES for providing funding for the research and the Agronomic Institute of Pernambuco for providing the seeds.

References

Allen, S.E., Grimshaw, H.M., Parkinson, J.A., Quarmby, C., 1974. Chemical analysis of ecological materials. Blackwell Scientific Publishing, Oxford. pp 314.

- Alves, M.M., Gonzalez Beca, C.G., Guedes De Carvalho, R., Castanheira, J.M., Sol Pereira, M.C., Vasconcelos, L.A.T., 1993. Chromium removal in tannery wastewaters 'polishing' by *Pinus sylvestris* bark. *Water Research* 27(8), 1333-1338.
- Bajza, Z., Vrcek, I.V., 2001. Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 50, 15-18.
- Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., Moreno-Sanchez, R., 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *Microbiology Reviews* 25, 335-347.
- Chang, A.C., Granato, T.C., Page, A.L., 1992. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal of Environmental Quality* 21(4), 521-536.
- Hafez, A.I., El-Manharawy, M.S., Khedr, M.A., 2002. RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2. *Desalination* 144, 237-242.
- Jenssen, P.D., Maehlum, T., Roseth, R., Braskerud, B., Syversen, N., Njos, A., Krogstad, T., 1994. The potential of natural ecosystem self-purifying measures for controlling nutrient inputs. *Marine Pollution Bulletin* 29(1-6), 420-425.
- Khan, A.G., 2001. Relationships between chromium biomagnification ratio, accumulation factor, and mycorrhizae in plants growing on tannery effluent-polluted soil. *Environmental International* 26, 417-423.
- Kocaoba, S., Akcin, G., 2002. Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2. *Talanta* 57, 23-30.

- Koetz, P.R., Faria, O.L.V., Nunes, W.A., 1995. Tratamento de efluentes homogêneos de curtume por digestão anaeróbia em reatores de fluxo ascendente. *Review Brasil AGROCIÊNCIA* 1(1), 23-29.
- Sharma, D.C., Sharma, C.P., Tripathi, R.D., 2003. Phytotoxic lesions of chromium in maize. *Chemosphere* 51, 63–68.
- Soltan, M.E., Rashed, M.N., 2003. Laboratory study on the survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentrations. *Advances in Environmental Research* 7, 321 – 334.
- Tyrrel, S.F., Leeds-Harrison, P.B., Harrison, K.S., 2002. *Water Research* 36(1), 291-299.
- Vlyssides, A., Israilides, C.J., 1997. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. *Environmental Pollution* 97(1-2), 147-152.

Table 1

Time taken for the concentration of chromium in the solution to reach the environmental quality standard of 0.5 mg dm^{-3} .

Weeks	Chromium solution	<i>P. purpureum</i>	<i>B. decumbens</i>	<i>P. australis</i>	Control
1	10 mg dm^{-3}	2h 40min	4h 30min	4h 40min	5h
2	10 mg dm^{-3}	1h 55min	3h	3h 30min	5h 20min
2	10 mg dm^{-3}	1h	1h 20min	5h 50min	>6h
3	10 mg dm^{-3}	2h 45min	3h 15min	4h 20min	5h 45min
4	10 mg dm^{-3}	2h 30min	3h 40min	4h	2h 50min
4	10 mg dm^{-3}	50min	3h 30min	4h	4h 40min
5	10 mg dm^{-3}	2h 50min	4h	4h 45min	4h 50min
5	10 mg dm^{-3}	1h 25min	2h 35min	>5h	>5h
6	10 mg dm^{-3}	3h 30min	5h	6h 30min	>7h
6	20 mg dm^{-3}	4h	4h	6h 15min	7h 30min
7	10 mg dm^{-3}	2h 55min	4h	6h	>6h
7	20 mg dm^{-3}	2h 55min	3h	>6h	>6h
8	10 mg dm^{-3}	3h 30min	3h 30min	6h	>6h
8	20 mg dm^{-3}	3h	3h 30min	7h	>6h

Table 2

Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) of chromium in the plant tissues in each of the three planted wetland systems. Values followed by the same letter within each row are not significantly different from each other at $p < 0.05$. Standard errors of the means are given in brackets. ($n = 3$).

Plant tissues	<i>P. purpureum</i>	<i>B. decumbens</i>	<i>P. australis</i>
Leaves	6.404 ^b (0.505)	4.618 ^b (0.15)	12.863 ^a (1.83)
Stems	1.995 ^b (0.094)	5.478 ^b (0.504)	15.505 ^a (1.635)
Roots	925.0 ^b (46.87)	1694.5 ^a (44.74)	406.2 ^c (33.295)

Table 3

Content (mg) of chromium in the whole plant biomass of each of the three planted wetland systems. Values followed by the same letter within each row are not significantly different from each other at $p < 0.05$. Standard errors of the means are given in brackets. (n = 3).

Plant tissues	<i>P. purpureum</i>	<i>B. decumbens</i>	<i>P. australis</i>
Leaves	1.994 ^b (0.1905)	0.782 ^b (0.025)	0.170 ^a (0.046)
Stems	1.196 ^b (0.056)	0.848 ^b (0.078)	0.380 ^a (0.04)
Roots	182.83 ^a (9.26)	55.36 ^b (1.46)	13.42 ^c (1.098)

Table 4

Partitioning of the chromium within the wetland system.

Wetland system	Plant	Gravel	Solution
<i>P. purpureum</i>	32%	67.4%	0.6%
<i>B. decumbens</i>	9%	90.3%	0.7%
<i>P. australis</i>	2%	96.5%	1.5%
Control	0	97.8%	2.2%

Figure 1 Diagram of the model constructed wetland system.

Figure 2 Reduction of chromium in the treatment solution with time. Results displayed are from the 10 mg Cr dm^{-3} experiment in the penultimate week of the experiment.

