



VI-097 - APLICABILIDADE DO MUSGO AQUÁTICO *FONTINALIS ANTIPYRETICA* NA BIOACUMULAÇÃO DE IÕES METÁLICOS (Cd^{2+})

Ramiro José Espinheira Martins⁽¹⁾

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1991. Mestrado em Tecnologia do Ambiente pela Universidade do Minho, 1995. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia do Porto, 2004. Professor Adjunto da ESTiG do Instituto Politécnico de Bragança.

Vitor Jorge Pais Vilar

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia do Porto, 2001. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia do Porto, 2006. Pós-doc no Laboratório de Processos de Separação e Reacção, Faculdade de Engenharia da UP; vilar@fe.up.pt

Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia do Porto, 1969. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Porto, 1986. Investigador Principal do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; bventura@fe.up.pt.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Tecnologia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão – Instituto Politécnico de Bragança - Campus de Santa Apolónia - Ap 134 – 5301-857 Bragança - Portugal - Tel: (+351) 273303091 - e-mail: rmartins@ipb.pt

RESUMO

Com este estudo pretende-se compreender quantitativa e qualitativamente a acumulação e a libertação de iões cádmio em solução aquosa, por uma briófito aquática - *Fontinalis antipyretica* – na perspectiva duma aplicação, quer na biomonitorização de cursos de água, quer na descontaminação de efluentes industriais. A acumulação de cádmio e posterior eliminação pelo musgo foi estudada em laboratório expondo as plantas a concentrações de cádmio na gama 0,5 – 2,5 mg l⁻¹, durante um período de contaminação de 144 h, e depois a água isenta de metal durante um período de descontaminação de 192 h. Foi ajustado um modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem aos dados experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Musgo Aquático, Cádmio, Bioacumulação, Cinética, Fontinalis.

INTRODUÇÃO

Diversas actividades industriais, são de modo significativo, responsáveis pela contaminação do ambiente. Aquíferos, rios, lagos e oceanos estão a ser constantemente destruídos pelo despejo de resíduos e bactérias. Dentre as substâncias tóxicas, as que atingem níveis mais perigosos são os metais pesados. Alguns cursos de água na Europa e América deixaram de poder ser utilizados para actividades de recreio, pesca e captação de água para produção de água potável e actividades agrícolas.

O cádmio é um poluente perigoso originado em actividades de galvanização metálica, exploração mineira, cerâmicas, produção de ligas metalúrgicas, entre outras. A toxicidade crónica do cádmio para o homem e o ambiente tem sido amplamente documentada.

Uma revisão da literatura, permite constatar que são vários os tipos de plantas aquáticas que têm demonstrado aptidão como bioindicadores dos ecossistemas aquáticos; contudo, especial destaque tem sido atribuído às briófitas aquáticas.

Phillips, 1980, constatou que as briófitas apresentam tolerância a elevadas concentrações de metal, fácil manipulação em laboratório, acumulação de quantidade de metal suficiente para uma análise sem pré-concentração e exibem correlação simples entre a concentração de metal acumulado e a concentração no meio circundante.

Uma capacidade notável para assimilar nutrientes, compostos orgânicos tóxicos e metais pesados, tem sido associado às briófitas aquáticas; tal conduz a que no interior da planta se registem concentrações várias vezes

superiores à observada no meio envolvente (Gonçalves *et al.*, 1998; Martins e Boaventura, 2002). Como factores que potenciam esta acumulação refiram-se a grande capacidade de permuta de catiões pelos seus tecidos, a inexistência de cutícula protectora e uma elevada razão superfície/peso. Inicialmente, estes foram um excelente método de monitorização da qualidade da água, a um custo bastante reduzido.

As características patenteadas, fisiológicas e morfológicas, aliado a uma significativa distribuição geográfica, existindo na generalidade dos países europeus, tem contribuído para o sucesso como bioindicadores da contaminação por metais tóxicos em ecossistemas aquáticos (Siebert *et al.*, 1996). Torna-se assim possível quantificar a qualidade do meio hídrico. Em particular nos sistemas aquáticos, a capacidade de acumulação permite que para longos períodos de tempo haja uma integração de eventuais flutuações da concentração de metal presente na água, o que possibilita uma informação não passível de obter medindo a qualidade da água em diferentes locais e instantes.

Esta capacidade de acumulação tem sido igualmente utilizada na remoção de metais tóxicos de águas poluídas (Fernández *et al.*, 2006).

Para uma interpretação correcta e eficiente dos resultados da biomonitorização, foram realizados vários estudos de modo a estabelecer uma cinética da acumulação e libertação de iões metálicos, em laboratório, ou no meio natural utilizando briófitas autóctones e/ou transplantes.

A cinética de bioacumulação depende de factores morfológicos e fisiológicos da planta, bem como de um alargado conjunto de factores ambientais, tais como: temperatura, intensidade e período de iluminação, concentração do metal, outros compostos em solução e características físico-químicas da água.

A acumulação de metais por briófitas tem sido objecto de estudo por parte de diversos autores visando aperfeiçoar o conhecimento dos mecanismos de acumulação e/ou libertação e razão de acumulação no caso de soluções enriquecidas com metal.

Um modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem corresponde em certas situações a uma aproximação bastante satisfatória. A concentração de equilíbrio e consequentemente o Factor de Bioconcentração (BCF) (Walker, 1990), razão entre as concentrações de metal, em equilíbrio, na planta e na água, pode ser calculada a partir das constantes cinéticas de acumulação e eliminação de metal. São determinadas experimentalmente contaminando a planta durante um pequeno período (poucos dias), seguido de uma exposição em água não contaminada durante alguns dias (Martins e Boaventura, 2002).

Esta metodologia foi usada na determinação de factores de bioconcentração de zinco por *Gammarus Pulex* (L.) (Xu e Pascoe, 1993) e no estudo da cinética de acumulação e eliminação de cobre (Gonçalves e Boaventura, 1998) e zinco (Martins e Boaventura, 1998) pela briófita aquática *Fontinalis antipyretica*. Gonçalves e Boaventura, 1998, definiram um novo factor relacionado com a eliminação de metal pela planta, Factor de Eliminação Biológica (BEF).

MATERIAIS E MÉTODOS

As experiências foram realizadas com uma espécie de briófitas aquáticas (Figura 1), *Fontinalis antipyretica* (Hedw.), colhida no Rio Selho, localidade de Aldão, na bacia hidrográfica do Rio Ave (norte de Portugal).

Os musgos foram retiradas dum trecho do rio não poluído, pelo que o conteúdo em metal nas plantas é assumido de origem natural e representa uma concentração de referência. O nível da água era suficientemente alto para manter os musgos submersos e estes apresentavam um bom estado fisiológico, como indicava a sua coloração esverdeada. Quando as plantas se encontram totalmente submersas e presas a um substrato estável, são representativas da qualidade da água nesse local. Procedeu-se à sua lavagem no local, directamente na água corrente, de forma a remover sedimentos e invertebrados fixados aos musgos (Figura 1).

Figura 1: Musgo aquático *Fontinalis antipyretica* (lavagem e pronto a usar).



Os processos de remoção de metais usando bio sorventes, tais como musgos aquáticos, correspondem basicamente a um processo de contacto sólido/líquido em que há acumulação e dessorção do metal que, com o decorrer do tempo, tendem para um estado de equilíbrio. A instalação utilizada (Figuras 2 e 3) é similar à usada no estudo de processos como permuta iónica ou adsorção com carvão activado.

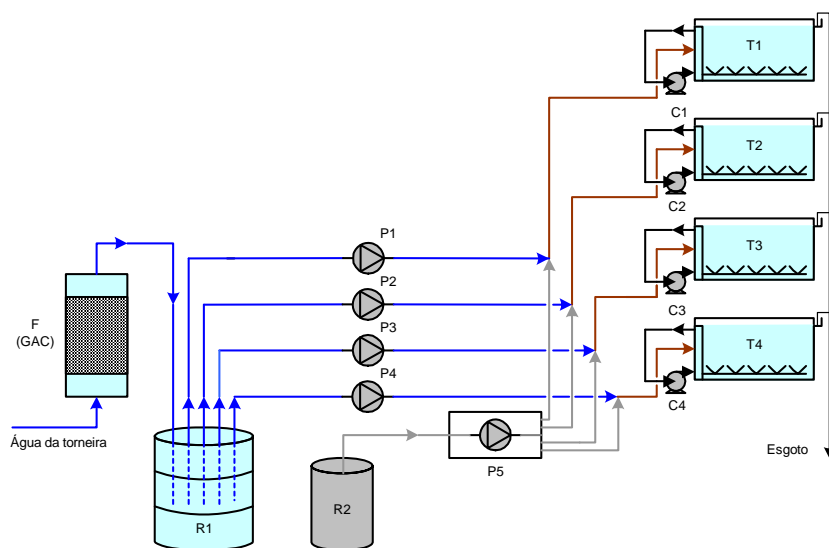
Foi realizado um conjunto de experiências para estudar a influência de alguns factores na cinética de acumulação/libertação de iões cádmio pela *Fontinalis antipyretica*, tais como a concentração de metal em solução, pH da água, luminosidade, presença de iões competidores, natureza dos musgos (vivos ou mortos) e respectivo estado fisiológico.

Em cada experiência, os musgos foram expostos a uma solução aquosa de metal durante 144 horas, seguindo-se a exposição a água isenta de metal por um período de 192 horas. Amostras de musgo (um saco de cada vez) e de água de cada um dos tanques, foram retiradas a intervalos de tempo previamente definidos.

Figura 2: Instalação experimental durante a realização de um ensaio em contínuo.



Figura 3: Configuração experimental nos ensaios em contínuo.



Legenda:

C1, C2, C3, C4 - Bombas centrífugas (recirculação)
 P1, P2, P3, P4 - Bombas peristálticas
 R1 - Reservatório de água
 T1, T2, T3, T4 - Tanques (contacto musgo/metal)

F - Filtro de carvão activado granulado
 P5 - Bomba peristáltica multi-canal
 R2 - Reservatório de solução metálica

RESULTADOS

Para avaliar o potencial do musgo aquático *Fontinalis antipyretica* para a remoção e recuperação de iões metálicos de cádmio, foi realizado um conjunto de experiências em contínuo, quantificando o metal acumulado ao longo do tempo, bem como o valor residual quando exposto a água isenta de metal.

O estudo cinético compreendeu um período inicial de 6 dias, em que os musgos foram expostos a concentrações de metal de 0,64, 0,92, 1,56 e 2,26 mg l⁻¹ (fase de acumulação), seguido de exposição a água isenta de metal ($C_w < 0,03$ mg l⁻¹) durante 8 dias (fase de descontaminação).

O modelo de transferência de massa de primeira ordem (Xu e Pascoe, 1993) foi ajustado aos dados experimentais, por forma a determinar as constantes cinéticas de acumulação e de eliminação de metal, k_1 e k_2 , a concentração de metal alcançada no fim da fase de acumulação, C_{mu} e as concentrações de equilíbrio para os períodos de contaminação e de descontaminação, C_{me} e C_{mr} , respectivamente. As constantes cinéticas, concentrações de equilíbrio e respectivos parâmetros estatísticos (limite de confiança, LC, a 95%; coeficiente de correlação, R^2 ; t_{exp} = valor do parâmetro estimado/erro padrão) encontram-se na Tabela 1.

A Figura 4 mostra a evolução da concentração de metal nos musgos aquáticos prevista pelo modelo, bem como os valores experimentais.

Genericamente, os musgos acumulam os iões cádmio de acordo com a concentração externa a que são expostos. No final do período de contaminação, a concentração de cádmio na planta ficou próxima da saturação.

De forma similar, estudos efectuados com musgos aquáticos (Claveri *et al.*, 1994), mostraram que a quantidade de metal acumulado pela planta não varia linearmente com o tempo para uma dada concentração inicial na água. Os resultados sugerem que nos musgos ocorre uma acumulação bi-etápica: adsorção rápida na parede das células, seguida de permuta catiónica a nível citoplasmático, governada essencialmente por processos lentos parcialmente dependentes do metabolismo.

Tabela 1: Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica*.

$C_w \pm LC\ 95\%$ ($mg\ l^{-1}$)	$k_1 \pm LC\ 95\%$ (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm LC\ 95\%$ (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm LC\ 95\%$ ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
$0,64 \pm 0,04$	107 ± 72	3,5	$0,03 \pm 0,02$	2,8	830 ± 431	4,4
$0,92 \pm 0,08$	91 ± 43	5,0	$0,032 \pm 0,008$	4,0	875 ± 368	5,5
$1,6 \pm 0,1$	65 ± 48	3,4	$0,03 \pm 0,02$	2,6	1373 ± 1002	3,2
$2,3 \pm 0,1$	157 ± 38	10,2	$0,10 \pm 0,03$	9,3	1421 ± 359	9,1

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
0,79	2356	0,36
0,88	2674	0,33
0,76	3875	0,35
0,93	3615	0,39

$t\ (\alpha=0,05; df=8) = 2,306$

A constante cinética de acumulação (k_1) diminuiu de 107 para $65\ h^{-1}$ quando aumentou a concentração de Cd em solução de $0,64$ a $1,6\ mg\ l^{-1}$, o que sugere um efeito tóxico ou inibidor na planta à medida que se aumenta a concentração. Esta tendência foi invertida para o maior valor de C_w estudado. Essa concentração de Cd(II) ($2,26\ mg\ l^{-1}$) provocou possivelmente a morte da planta, alterando o mecanismo de acumulação. Em geral, a acumulação é progressivamente mais lenta à medida que aumenta a concentração de metal na água, o que representa maiores tempos de contacto para remoção/recuperação do metal pelo musgo. Em termos de aplicação industrial, traduzir-se-ia em tanques de contacto de maiores dimensões, com o conseqüente aumento dos custos de capital e de operação. Para os iões Cd(II), a capacidade de acumulação pelos musgos, expressa em termos de C_{me} ou C_{mu} , aumentou com a concentração de metal em solução.

Para a fase de descontaminação, em que os musgos estão em contacto com água isenta de metal, k_2 foi praticamente independente da concentração de metal na água. Resultados idênticos foram registados para k_2 no estudo cinético da acumulação/eliminação de Cu(II) por musgos aquáticos da mesma espécie (Gonçalves e Boaventura, 1998). Numa fase inicial, a eliminação dos iões metálicos é muito rápida, tornando-se progressivamente cada vez mais lenta, de acordo com um padrão descrito por uma hipérbole com concavidade voltada para cima. Este comportamento pode ser conseqüência de diferentes tempos de desorção (quebra de ligação) para os vários grupos funcionais a que os catiões metálicos estão ligados.

Foi determinado um factor de bioconcentração, $BCF=k_1/k_2$ (concentração de Cd(II) na planta/concentração de Cd(II) na água) e um factor de eliminação biológica definido por $BEF=1-(C_{mr}/C_{mu})$. BCF diminuiu de cerca de 3629 para 1585 quando a concentração de Cd(II) na água aumentou de $0,64$ para $2,3\ mg\ l^{-1}$. BEF permaneceu aproximadamente constante e igual a $0,64$ (Tabela 2).

Figura 4: Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da concentração do íon metálico. (a) $C_W = 0,64 \text{ mg l}^{-1}$, (b) $C_W = 0,92 \text{ mg l}^{-1}$, (c) $C_W = 1,56 \text{ mg l}^{-1}$, (d) $C_W = 2,26 \text{ mg l}^{-1}$; (— modelo; • dados experimentais).

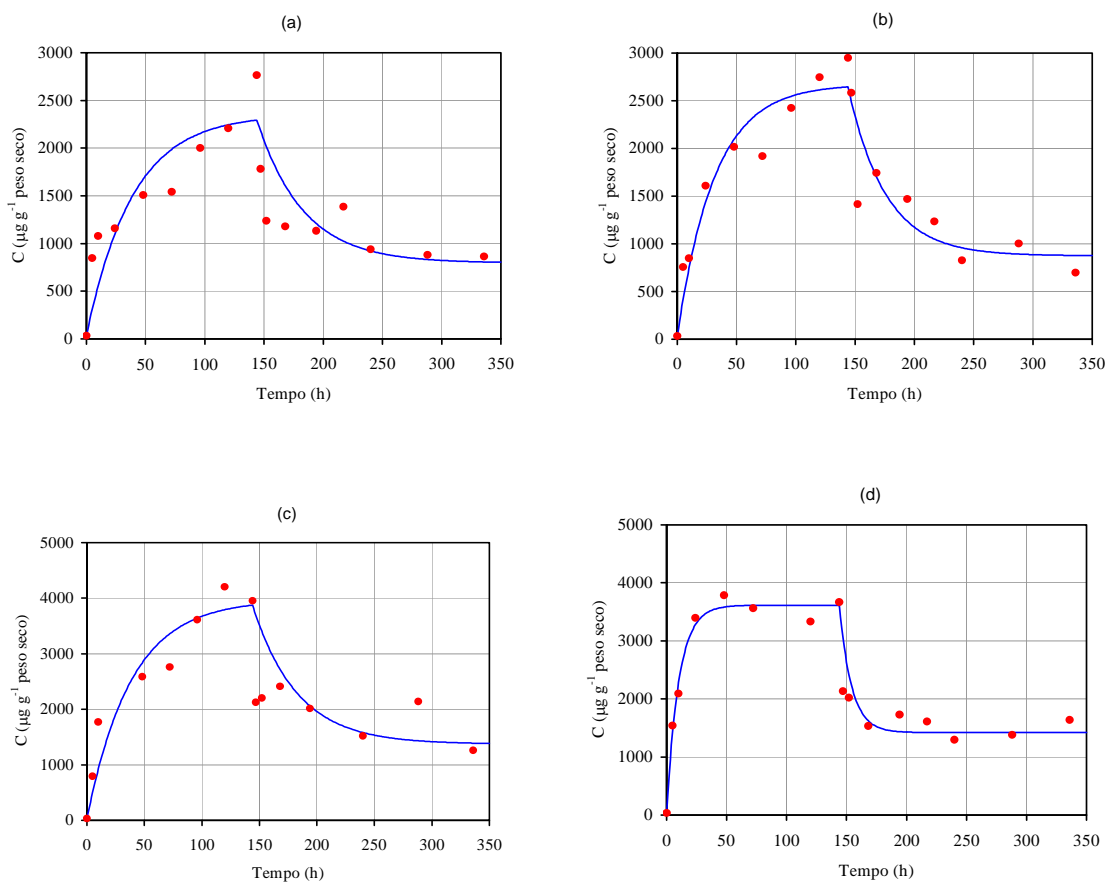


Tabela 2: Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica*.

$C_W \pm \text{LC } 95\%$ (mg l^{-1})	BCF	BEF
$0,64 \pm 0,12$	3629	0,64
$0,92 \pm 0,05$	2870	0,67
$1,6 \pm 0,1$	2523	0,65
$2,3 \pm 0,1$	1585	0,61

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho pretendem ser um contributo para o esclarecimento das possibilidades de utilização de musgos aquáticos *Fontinalis antipyretica* na biomonitorização da poluição metálica de cursos de águas e na remoção/recuperação de íões de Cd(II) de efluentes industriais.

A *Fontinalis antipyretica* evidenciou uma capacidade para acumular grandes quantidades de elementos traço (íões cádmio) num curto período, ao passo que a eliminação ocorreu de forma mais suave. Como consequência, é razoável concluir que o musgo pode ser usado para monitorizar a contaminação de águas,

bem como na caracterização de ambientes com diferentes tipos de contaminação, tais como áreas urbanas e industriais.

Globalmente, os resultados obtidos mostram um potencial considerável dos musgos aquáticos para este tipo de aplicações.

A aplicação de um modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem à acumulação/eliminação em contínuo de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica* revelou-se, de um modo geral, adequada para concentrações de metal na água na gama 0,5 - 2,5 mg l⁻¹.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Claveri, B.; Morhain, E.; Mouvet, C. 1994. A methodology for the assessment of accidental copper pollution using the aquatic moss *Rhynchostegium riparioides*. *Chemosphere*, 28(11):2001-10.
2. Fernández, J.A.; Vázquez, M.D.; López, J.; Carballeira, A. 2006. Modelling the extra and intracellular uptake and discharge of heavy metals in *Fontinalis antipyretica* transplanted along a heavy metal and pH contamination gradient. *Environ. Pollut.*, 139(1):21-31.
3. Gonçalves, E.R.; Boaventura, R.R. 1998. Uptake and release kinetics of copper by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*. *Water Res.*, 32:1305-13.
4. Martins, R.E.; Boaventura, R.R. 1998. Uptake and Release of Zn by Aquatic Mosses (*Fontinalis Antipyretica* L. ex Hedw.). Proceedings of 7th International Conference of Chemical Engineering-CHEMPOR'98, 24-26 of September of 1998, IST, Lisboa.
5. Martins, R.E.; Boaventura, R.R. 2002. Uptake and release of zinc by aquatic bryophytes (*Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw.). *Water Res.*, 36(20):5005-12.
6. Philips, D.J.H., 1980. The preliminary selection of an indicator organism". In: Quantitative Aquatic Biological Indicators, pp. 16-17. Applied Science Publishers Ltd., London.
7. Say, P.; Harding, J.; Whitton, B. 1981. Aquatic mosses as monitors of heavy metal contamination in the River Etherow, Great Britain. *Environ. Pollut. Ser.*, B2:295-307.
8. Walker, C.H. 1990. Kinetic models to predict bioaccumulation of pollutants. *Funct. Ecol.*, 4:295-301.
9. Xu, Q.; Pascoe, D. 1993. The bioconcentration of zinc by *Gammarus pulex* (L.) and the application of a kinetic model to determine bioconcentration factors. *Water Res.*, 27(11):1683-8.