



REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS POR BRIÓFITAS AQUÁTICAS

R. J. E. MARTINS^{1,2}, V. J. P. VILAR² e R. A. R. BOAVENTURA²

¹ Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal

² LSRE - Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório Associado LSRE/LCM – DEQ, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal
E-mail para contato: rmartins@ipb.pt

RESUMO - Tradicionalmente a remoção de metais pesados de efluentes é feita usando diversas técnicas normalmente dispendiosas e/ou pouco eficientes para soluções diluídas. A biossorção, processo em que materiais naturais ou seus derivados são usados na remoção e recuperação de metais pesados, proporciona um tratamento alternativo competitivo, pelo que os respectivos parâmetros cinéticos e de equilíbrio devem ser bem conhecidos, de modo a prevenir fracassos na sua aplicação. Foram estudados os processos de bioacumulação/eliminação e de biossorção de Cd, Cr, Pb e Zn pelo musgo aquático *F. antipyretica*. Relativamente à análise directa da água os musgos apresentam a vantagem de permitirem uma integração de variações no espaço e no tempo, favorecendo o nível de quantificação do contaminante por concentração dos elementos tóxicos e fornecendo informação acerca das espécies biodisponíveis. Realizaram-se experiências em contínuo para determinar as cinéticas de acumulação e libertação de metal pelo musgo. Um modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem foi ajustado aos resultados experimentais, sendo determinados fatores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF).

1. INTRODUÇÃO

A progressiva contaminação dos diferentes compartimentos ambientais por metais tóxicos é uma das mais significativas ocorrências a nível global. A poluição por cádmio, chumbo, crómio e zinco representa um risco potencial para o ar, solo e água. Por outro lado, estes metais não são biodegradáveis e tendem a acumular-se nos organismos vivos. As consequências da sua presença nos ecossistemas aquáticos para a saúde humana, organismos vivos aquáticos e consumidores de plantas e animais contaminados são amplamente conhecidas (Volesky, 2000).

Os efeitos adversos na saúde humana estão bem documentados: cádmio (insuficiência pulmonar, hipertensão, distúrbios renais, cancro); chumbo (danos no fígado, rins, sistema reprodutivo e funções cerebrais); crómio (irritações ao nível do aparelho respiratório, problemas circulatórios, de estômago e sanguíneos, efeitos renais e no fígado e acréscimo do risco de morte por cancro do pulmão); zinco (anemia, danos no pâncreas e decréscimo nos níveis de lipoproteínas de alta-densidade) (Lee e White, 2007).

Diversas são as fontes emissoras: resíduos de fundição, drenagem de minas, unidades de revestimento metálico, indústria de curtumes, torres de arrefecimento, combustão de carvão, tubagem dos sistemas de fornecimento de água, e ainda, produção de tintas, ferro e aço, baterias para automóveis, pigmentos, vidrados cerâmicos, cosméticos, borracha e vidro (Vincent *et al.*, 2001). O grande volume de efluente gerado associado a baixas concentrações implica que os métodos tradicionais de tratamento, como precipitação, permuta iônica, coagulação e filtração por membranas, possam não permitir alcançar os limites de descarga impostos pela legislação de cada país, além de poderem ser economicamente inviáveis. Uma alternativa interessante é a utilização de diferentes tipos de biomassa como bioabsorventes de baixo custo para remover metais tóxicos de soluções diluídas.

As briófitas são bem conhecidas por exibirem sensibilidade e tolerância para uma gama alargada de metais tóxicos e outros contaminantes, e por consequência consideradas excelentes indicadores de acumulação (Zechmeister *et al.*, 2003). Em particular, a *Fontinalis antipyretica* é uma das espécies mais utilizadas na biomonitorização de ecossistemas aquáticos (Fernández *et al.*, 2006; Pekka *et al.*, 2008).

A necessidade de uma adequada compreensão e interpretação dos resultados de estudos de biomonitorização tem conduzido à realização de diversas experiências usando briófitas aquáticas com o intuito de investigar a cinética de acumulação dos metais (Cesa *et al.*, 2008; Ferreira *et al.*, 2009). Embora vários estudos tenham sido realizados usando Cd, Cr, Pb e Zn, só um número restrito dos que utilizaram a *Fontinalis antipyretica* efetuou uma modelação dos resultados experimentais obtidos e respetiva interpretação.

Face a esta carência de modelação matemática da cinética de acumulação/eliminação, o objectivo central deste estudo foi obter informação acerca do padrão de bioacumulação e de bioeliminação de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) por *F. antipyretica*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Musgos

As experiências foram realizadas com uma espécie de briófitas aquáticas, *Fontinalis antipyretica* (Hedw.), colhida no Rio Selho, localidade de Aldão, na bacia hidrográfica do Rio Ave (norte de Portugal). As amostras foram colhidas num trecho do rio sem contaminação por metais; lavadas no local de amostragem para eliminar possíveis sedimentos e invertebrados. No laboratório procedeu-se à lavagem do material com água destilada e seleccionaram-se as partes verdes da planta, que foram mantidas durante algumas horas em local refrigerado até início das experiências.

2.2. Procedimentos analíticos

A descrição detalhada dos procedimentos relativos à preparação das soluções de metal, amostras de musgo e amostras de água pode ser consultada em Martins (2004).

2.3. Instalação e procedimento experimental



O processo de remoção de metais por biossorção em musgos aquáticos resume-se a um processo de transferência de massa em que há acumulação e eliminação do metal que, com o decorrer do tempo, tende para um estado de equilíbrio. A instalação experimental utilizada está esquematicamente representada na Figura 1. Foi realizado um conjunto de experiências para estudar a influência de alguns factores na cinética de acumulação/libertação de iões metálicos 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 Martins (2004) pode ser consultada toda a informação sobre a instalação experimental e sua operação.

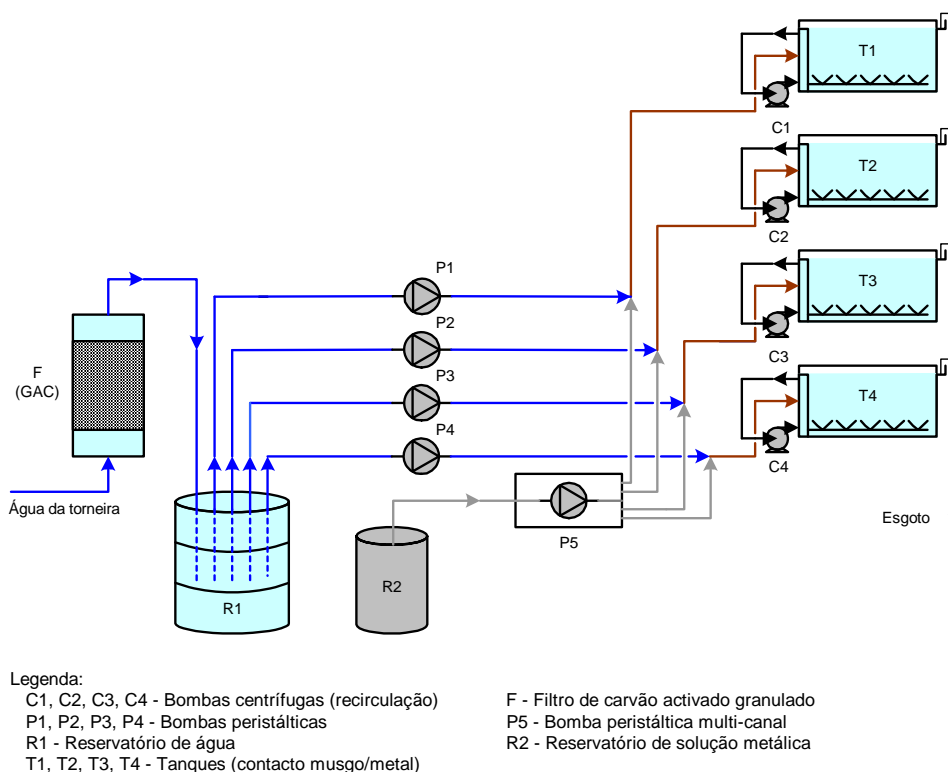


Figura 1 – Esquema experimental dos ensaios em contínuo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o potencial do musgo aquático *Fontinalis antipyretica* na remoção e recuperação de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II), foi realizado um conjunto de experiências em contínuo, quantificando o metal acumulado ao longo do tempo, bem como o metal libertado e a concentração residual quando a planta era exposta a água isenta de metal.

Para um sistema formado por dois compartimentos (água-musgo), a transferência de iões metálicos de e para o musgo é assumida como descrita por um modelo de transferência de massa de primeira ordem, cuja descrição detalhada pode ser consultada em Martins e Boaventura (2002), representado por:



O modelo teórico foi ajustado aos resultados cinéticos ($C_m = f(t)$), minimizando o somatório do quadrado dos desvios entre os valores experimentais e previstos, recorrendo a um pack de software comercial, Fig. P para Windows da BIOSOFT (programa de análise de dados por regressão não-linear). A qualidade do ajuste foi avaliada através de um conjunto de parâmetros estatísticos (limite de confiança, LC , a 95%; coeficiente de correlação, R^2 ; t_{exp} = valor do parâmetro estimado/erro padrão).

Para os metais em estudo foram determinadas as constantes cinéticas de acumulação e de eliminação, 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 encontram-se na Tabela 1 (a-c) para os iões Cd(II), Cr(VI) e Pb(II), respectivamente. A evolução da concentração de metal nos musgos aquáticos prevista pelo modelo, bem como os valores experimentais encontram-se representados nas Figuras 2 a 4. Toda a informação (resultados e gráficos) relativa ao Zn(II) pode ser obtida em Martins (2004).

Tabela 1 – Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação /eliminação de Cd(II), Cr(VI) e Pb(II) pela *F. antipyretica*

$C_W \pm LC$ 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm LC$ 95% (h^{-1})	$k_2 \pm LC$ 95% (h^{-1})	$C_{mr} \pm LC$ 95% ($\mu\text{g g}^{-1}$)	C_{me} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}	R^2
(a) Cd(II)						
0.64 ± 0.04	107 ± 72	0.03 ± 0.02	830 ± 431	2356	0.36	0.79
0.92 ± 0.08	91 ± 43	0.032 ± 0.008	875 ± 368	2674	0.33	0.88
1.6 ± 0.1	65 ± 48	0.03 ± 0.02	1373 ± 1002	3875	0.35	0.76
2.3 ± 0.1	157 ± 38	0.10 ± 0.03	1421 ± 359	3615	0.39	0.93
(b) Cr(VI)						
1,7 ± 0,1	16 ± 4	0,008 ± 0,006	992 ± 197	3568	0,41	0,98
3,1 ± 0,1	13 ± 2	0,016 ± 0,002	1139 ± 176	2507	0,50	0,98
4,2 ± 0,2	8 ± 1	0,011 ± 0,003	1946 ± 314	3178	0,76	0,98
4,2 ± 0,2	9 ± 3	0,015 ± 0,007	1595 ± 110	2703	0,67	0,98
(c) Pb(II)						
0,93 ± 0,02	507 ± 31	0,017 ± 0,005	12247 ± 1355	28772	0,47	0,99
1,60 ± 0,08	300 ± 20	0,012 ± 0,006	17342 ± 2588	39535	0,53	0,99
1,70 ± 0,05	327 ± 19	0,015 ± 0,005	17650 ± 1635	37183	0,54	0,99
2,19 ± 0,05	298 ± 22	0,020 ± 0,010	22812 ± 8134	46860	0,56	0,97

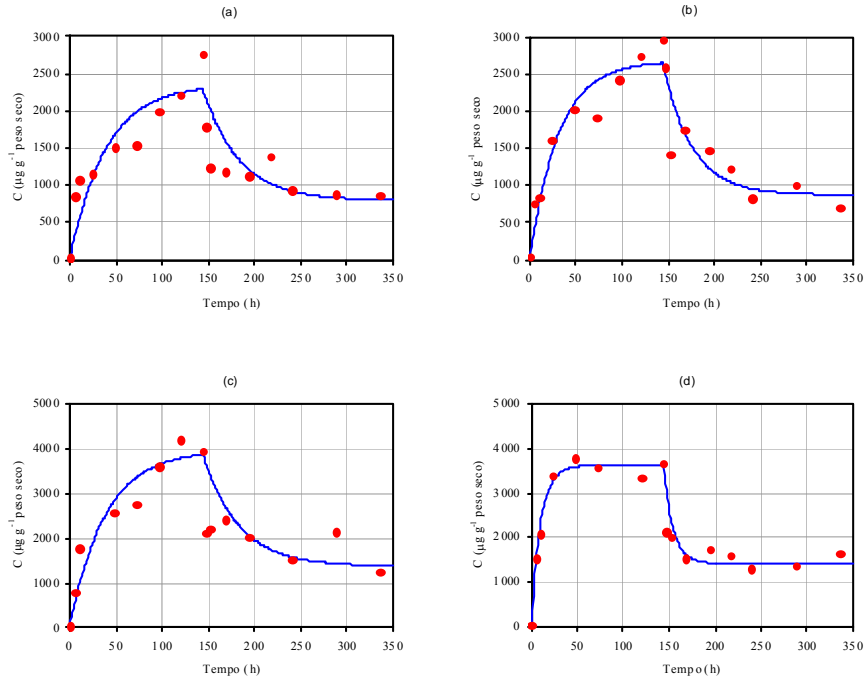


Figura 2 – Cinética de acumulação e liberação de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica*.

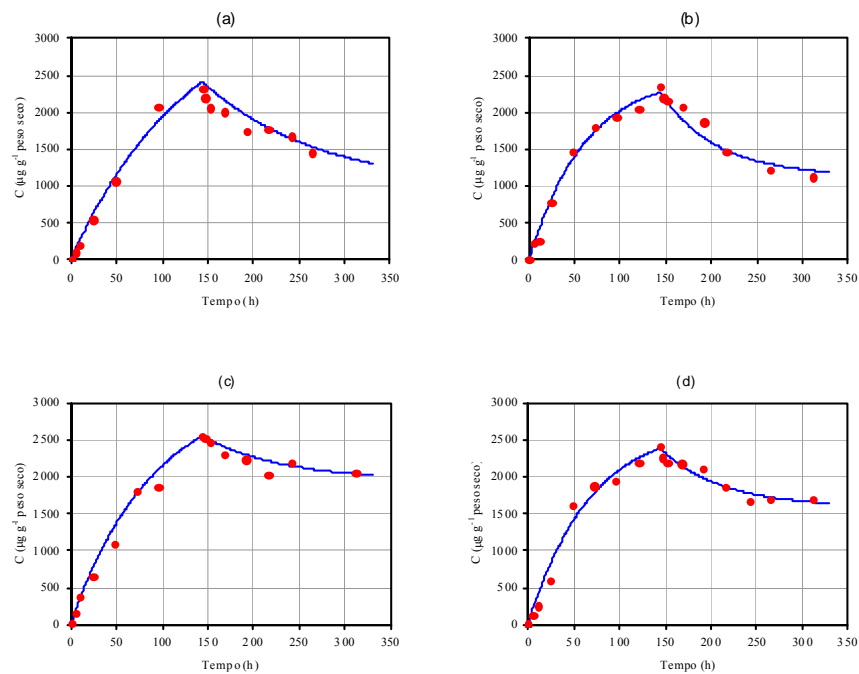


Figura 3 – Cinética de acumulação e liberação de Cr(VI) pela *Fontinalis antipyretica*.

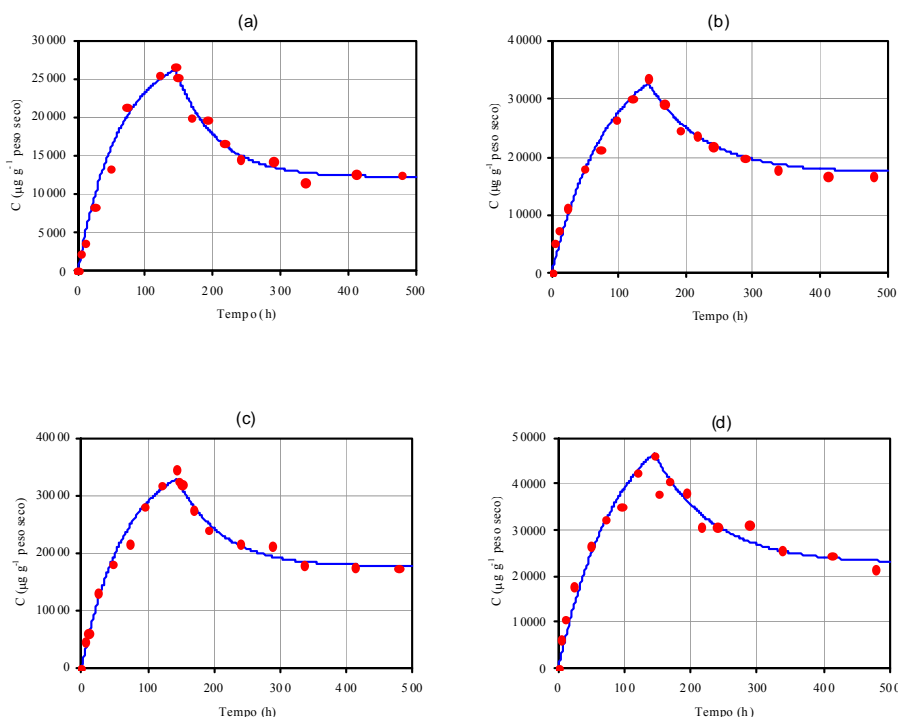


Figura 4 – Cinética de acumulação e liberação de Pb(II) pela *Fontinalis antipyretica*.

Genericamente, os musgos acumulam os metais de acordo com a concentração a que são expostos. No final do período de contaminação, a concentração de cádmio (Fig. 2) na planta ficou próxima da saturação, em contraste com o que aconteceu com o crômio hexavalente e o chumbo (Figuras 3 e 4). Na fase de descontaminação, o Cd(II) foi eliminado de forma diferente relativamente ao Pb(II) e Cr(VI).

Observando os valores de t_{exp} (Martins, 2004), todos os parâmetros do modelo para as fases de acumulação e de eliminação de metal são significativamente diferentes de zero. Também os valores de R^2 indicam que uma elevada proporção da variância é representada pelo modelo de dois compartimentos, modelo de transferência de massa de primeira ordem.

A constante cinética de acumulação (k_1) diminuiu de 147 para 64 h^{-1} quando aumentou a concentração de zinco em solução de 1,05 a 3,76 mg l^{-1} , o que sugere um efeito tóxico ou inibidor na planta à medida que se aumenta a concentração. Comportamento similar foi observado para o chumbo, na gama 0,93 – 2,19 mg Pb l^{-1} , e para o crômio hexavalente (1,74 – 4,23 mg Cr l^{-1}). Relativamente ao Cd(II), esta tendência manteve-se até determinada concentração de metal na água mas inverteu-se para a maior concentração estudada (2,3 mg l^{-1}), verificando-se, no entanto, que a acumulação cessou ao fim de cerca de 50 h. 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 na necessidade de tanques de



contacto de maiores dimensões, com o conseqüente aumento dos custos de capital e de operação.

A capacidade de acumulação pelos musgos, expressa em termos de C_{me} ou C_{mu} , aumentou com a concentração de metal em solução (Tabela 1). O valor de C_{mu} para o Cr(VI) registou um aumento pouco significativo com C_w , enquanto que a concentração de equilíbrio oscilou em torno de 2500 – 3500 $\mu\text{g Cr g}^{-1}$ de musgo. Existe um limite para a quantidade máxima de metal capaz de ser aprisionada pela planta, sendo essencialmente dependente do número de sítios de ligação. No fim do período de contaminação (144 h), para o crómio, $C_{mu} \approx C_{me}$. Quanto aos restantes iões, a capacidade máxima de retenção não foi alcançada, embora da análise de C_{mu} seja evidente um abrandamento na quantidade acumulada com o aumento de C_w . Os resultados mostram que a cinética de acumulação é independente do número de sítios de ligação, mas não de C_w , pelo que o decréscimo verificado na constante cinética k_1 quando C_w aumenta sugere um efeito tóxico nos musgos e uma subsequente deterioração do seu estado fisiológico.

Para a fase de descontaminação, a constante cinética k_2 manteve-se praticamente independente da concentração de metal na água. O valor médio de k_2 para o cádmio foi próximo de 0,029 h^{-1} , bastante superior ao valor registado para Pb(II) e Cr(VI), 0,015 e 0,013 h^{-1} , respectivamente. Por exemplo, para $C_w = 1,60 \text{ mg l}^{-1}$, a constante de dessorção, k_2 , é maior para o Cd(II) que para o Pb(II), 0,026 e 0,012 h^{-1} , respectivamente, o que significa que o chumbo é retido mais fortemente pelo musgo. Tal facto pode ser explicado pela sua maior electronegatividade (2,33) quando comparada com a do cádmio (1,69). A eliminação dos iões metálicos é inicialmente muito rápida, tornando-se progressivamente mais lenta, de acordo com um padrão descrito por uma hipérbole com concavidade voltada para cima. Este comportamento pode ser consequência de diferentes tempos de dessorção (quebra de ligação) para os vários compartimentos bioquímicos (grupos funcionais) a que os catiões metálicos estão ligados. Com efeito, a fracção de iões metálicos ligados a grupos funcionais com um pequeno tempo de dessorção é eliminada rapidamente, e somente depois vão sendo eliminadas as fracções ligadas a grupos com tempos de dessorção crescentes. Outra possibilidade é uma eliminação rápida dos catiões adsorvidos na superfície da parede das células, seguida de uma eliminação progressivamente mais lenta do metal retido mais internamente, aprisionado em espaços intraparticulares ou mesmo acumulado no interior da célula.

Analisando os valores de C_{me} , é possível ordenar os diferentes metais quanto à quantidade acumulada pela planta, no equilíbrio, do seguinte modo: Pb(II) > Cd(II) > Cr(VI). Apresentando o Pb(II) o maior peso atómico, o resultado obtido vem de encontro às conclusões de Avery e Tobin (1992), em que a capacidade de adsorção varia na razão directa do peso atómico do elemento. Uma outra explicação pode ser a existência de grupos funcionais na parede das células que estabelecem ligações preferenciais com o Pb(II).

Há uma clara tendência de a proporção de metal retido (C_{mr}/C_{mu}) variar directamente com a quantidade acumulada durante a fase de acumulação. Uma possível explicação para



este facto poderá ser uma alteração das características da planta quando submetida a níveis de metal cada vez mais elevados. Contudo, para valores de C_w crescentes aumenta a difusão do metal através da membrana celular resultando uma acumulação mais interna, o que dificulta a sua posterior eliminação. Para a totalidade dos ensaios verifica-se que no fim do período de eliminação, o musgo já não consegue recuperar os valores da concentração inicial de metal (C_{m0}).

A Figura 5 mostra que a capacidade de acumulação aumenta com a concentração de metal em solução, para baixas concentrações, e verifica-se uma tendência para se alcançar um valor de saturação. Uma relação directa, entre a velocidade de metal acumulado pela planta e a concentração do metal na água, é visível para teores baixos de metal. Este facto sugere que a acumulação inicial pode ocorrer exclusivamente por um processo de permuta catiónica.

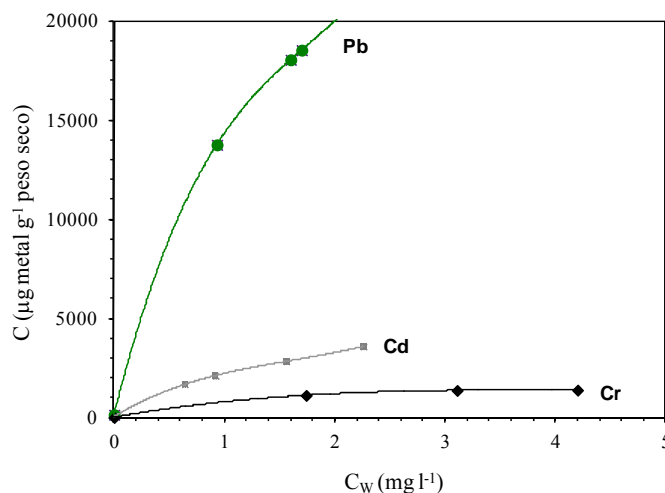


Figura 5 – Velocidade de acumulação em função da concentração de metal na água; duração da acumulação 48 h.

Nos musgos ocorre pois 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.

Para o modelo cinético em estudo, são apresentados na Tabela 2 os valores dos Factores de Bioconcentração (BCF) e de Eliminação Biológica (BEF). Em virtude da concentração de metal acumulado pela planta não variar linearmente com a concentração de metal na água (Figura 5) a razão entre a quantidade de metal acumulado na planta e a concentração de metal na água, em equilíbrio, diminui para valores crescentes de C_w . Para concentrações de chumbo baixas ($0,93 \text{ mg l}^{-1}$), os musgos aquáticos podem acumular aproximadamente (em mg kg^{-1}) 30700 vezes a concentração de chumbo na água (em mg l^{-1}). No outro extremo, há o caso do Cr(VI) em que, para $C_w = 4,23 \text{ mg Cr l}^{-1}$, a capacidade de acumulação é de somente 637 vezes a concentração existente na água. A análise dos dados da Tabela 2 permite concluir que os valores de BCF variam com o metal na seguinte ordem: $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(VI)}$. A F .



antipyretica pode acumular cerca de 12 e 13 vezes mais chumbo que cádmio e crômio, respectivamente.

Tabela 2 – Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF)

Ião metálico	BCF				BEF			
Cd(II)	3629	2870	2523	1585	0,64	0,67	0,65	0,61
Cr(VI)	2045	803	747	637	0,59	0,50	0,24	0,33
Pb(II)	30748	24623	21793	21296	0,53	0,47	0,46	0,44

Com excepção do Cd(II), BEF apresenta, de um modo geral, uma variação decrescente com a quantidade máxima de metal acumulada no fim do período de acumulação. A eliminação decorre do desequilíbrio entre a concentração no musgo e no meio líquido envolvente. Uma explicação adicional poderá ser a crescente deterioração fisiológica da planta quando exposta a concentrações de metal cada vez maiores, com a consequente degradação dos mecanismos de transporte activo. Para o intervalo de C_w estudado, 0,64 – 2,26 mg Cd l⁻¹, a fracção de cádmio eliminada não dependeu da quantidade máxima acumulada (C_{mu}), registando um valor aproximadamente constante de 0,65 (Tabela 2). Uma análise à tendência dos valores de BEF mostra que os metais foram libertados do musgo pela ordem Cd(II) > Cr(VI) > Pb(II).

4. 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 iões tóxicos de efluentes 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 dos metais em contínuo pela *Fontinalis antipyretica* revelou-se, de um modo geral, adequada para concentrações de metal na água na gama 0.5 – 5 mg l⁻¹.

A velocidade de acumulação e de eliminação de qualquer dos metais estudados segue um mesmo padrão, ao passo que os valores das constantes cinéticas dependem do catião estudado e afinidade dos grupos funcionais na biomassa para os diferentes catiões.

5. NOMENCLATURA

BEF ; Factor de Eliminação Biológica

BCF ; Factor de Bioconcentração

C_w ; concentração de metal na água, mg l⁻¹

C_m ; concentração de metal no musgo, $\mu\text{g g}^{-1}$

C_{me} ; concentração de metal no musgo no equilíbrio, $\mu\text{g g}^{-1}$

C_{m0} ; concentração inicial de metal no musgo, $\mu\text{g g}^{-1}$



C_{mr} ; concentração residual de metal no musgo, $\mu\text{g g}^{-1}$

C_{mu} ; concentração de metal no musgo no fim do período de contaminação, $\mu\text{g g}^{-1}$

k_1 , k_2 ; constante cinética de acumulação e de eliminação, h^{-1}

t_d ; tempo ao fim do qual termina o período de contaminação, h

6. REFERÊNCIAS

AVERY, S.; TOBIN, J. Mechanisms of strontium uptake by laboratory and brewing strains of *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Environ. Microb.*, v. 58(12), p. 3883-3889, 1992.

CESA, M.; CAMPISI, B.; BIZZOTO, A.; FERRARO, C.; FUMAGALLI, F.; NIMIS, P. L.. A factor influence study of trace element bioaccumulation in moss bags. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 55, p. 386-396, 2008.

FERNÁNDEZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. D.; LÓPEZ, J.; CARBALLEIRA, A. Modelling the extra and intracellular uptake and discharge of heavy metals in *Fontinalis antipyretica* transplanted along a heavy metal and pH contamination gradient. *Environmental Pollution*, v. 139, p. 21-31, 2006.

FERREIRA, D.; CIFFROY, P., TUSSEAU-VUILLEMIN, M. H.; GARNIER, C.; GARNIER, J. M. Modelling exchange kinetics of copper at the water-aquatic moss (*Fontinalis antipyretica*) interface: Influence of water cationic composition (Ca, Mg, Na and pH). *Chemosphere*, v. 74, p. 1117-1124, 2009.

LEE, J. S.; WHITE K. L. A review of health effects of cadmium. *American J. of Industrial Medicine*, v. 1, p. 307-317, 2007.

MARTINS, R. J. E. Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2004.

MARTINS, R. J. E.; BOAVENTURA, R. A. Uptake and release of zinc by aquatic bryophytes (*Fontinalis antipyretica* L. ex. Hedw.). *Water Res.*, v. 36(20), p. 5005-5012, 2002.

PEKKA, L.; HALMEENPAA, H.; ECKE, F.; VUORI, K. M., MOKROTOVAROVA, O.; OHLANDER, B.; INGRI, J. Assessing pollution in the Kola River, northwestern Russia, using metal concentrations in water and bryophytes. *Boreal Environmental Research*, v. 13, p. 15-30, 2008.

VINCENT, D.; LAWLOR A.; TIPPING E. Accumulation of Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb by the bryophyte *Scapania undulata* in three upland waters of different pH. *Environ. Pollut.*, v. 114, p. 93-100, 2001.

VOLESKY B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Florida, 2000.

ZECHMEISTER, H.G.; GRODZIŃSKA, K.; SZAREK-LUKASZEWSKA, G. Bryophytes. In: Markert, B. A.; Breure, A. M.; Zechmeister, H. G. (eds.), *Bioindicators and Biomonitors. Principles, Concepts and Applications*. Elsevier: Amsterdam, p. 329-375, 2003.