

# MONITORIZAÇÃO / BIOACUMULAÇÃO DE CÁDMIO POR FONTINALIS ANTIPYRETICA (MUSGO AQUÁTICO)

*Monitoring / bioaccumulation of cadmium by Fontinalis antipyretica (aquatic moss)*

**Ramiro José Espinheira Martins**<sup>1,2</sup>  
**Rui Alfredo da RochaBoaventura**<sup>2</sup>



**Direcção de contacto:** Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Sta. Apolónia Ap. 134, 5301-857 Bragança, Portugal Tel.:+351 273303091 – Fax: +351 273313051. e-mail: [rmartins@ipb.pt](mailto:rmartins@ipb.pt)

## **Abstract**

The purpose of this study is to understand quantitatively and qualitatively the accumulation and release of Cd (II) in aqueous solution by aquatic bryophytes - *Fontinalis antipyretica* - as in rivers biomonitoring as in the decontamination of industrial effluents . The cadmium accumulation and subsequent elimination by moss was studied in laboratory by exposing plants to different concentrations of metal in the range 0.5 - 2.5 mg l<sup>-1</sup> for a contamination period of 144 h and then exposed to water free of metal during a decontamination of 192 h. A first order mass transfer kinetic model was fitted to experimental data.

**KeyWords:** bioaccumulation, cadmium, *Fontinalis*, kinetic model, monitoring

---

<sup>1</sup> Escola Superior de Tecnologia e de Gestão - DTQB, Instituto Politécnico de Bragança, (rmartins@ipb.pt)  
Professor Adjunto no Departamento de Tecnologia Química e Biológica do Instituto Politécnico de Bragança, Portugal. Licenciado em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto em 1991, Mestre em Tecnologia do Ambiente pela Universidade do Minho em 1995 e Doutorada pela Universidade do Porto em 2004. Interesses de investigação: tratamento de águas contaminadas por metais por biossorção (adsorventes de baixo custo), tratamento de águas por Wetlands e engenharia ambiental.

<sup>2</sup> Laboratório de Processos de Separação e Reacção LSRE, DEQ, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.

# MONITORIZAÇÃO / BIOACUMULAÇÃO DE CÁDMIO POR *FONTINALIS ANTIPIRETICA* (MUSGO AQUÁTICO)

## Resumo

O objectivo deste trabalho é compreender em termos quantitativos e qualitativos a acumulação e libertação de Cd(II) 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 diferentes concentrações de cádmio na gama, 0,5 – 2,5 mg l<sup>-1</sup>, durante um período de contaminação de 144 h, e então expostas a água isenta de metal durante um período de descontaminação de 192 h. Um modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais.

**Palavras chave:** bioacumulação, cádmio, *Fontinalis*, modelo cinético, monitorização

## Introdução

Num estado natural, as formas de vida na terra encontram-se em equilíbrio com o seu ambiente. O número e actividade de cada espécie são governados pelos recursos disponíveis. É comum a interacção entre espécies, com os produtos eliminados por uma espécie servindo muitas vezes de alimento para outras. Actualmente, é premente para humanidade, investigar e corrigir as consequências ambientais das acções de desenvolvimento à escala local, nacional ou global. Num curto período de tempo, o aspecto deste planeta tem sido modificado em muitas vertentes, algumas delas de uma maneira tristemente irreversível. Foi durante a Revolução Industrial que o uso de metais pelo Homem começou a afectar seriamente o meio ambiente. Hoje, duzentos anos mais tarde, podemos afirmar estarmos na *Idade da Remoção do Metal*, sendo que todos nós temos consciência dos riscos inerentes à disseminação não controlada de metais pesados no ambiente que, quer pela sua presença quer, pela sua acumulação, podem ter um efeito tóxico ou inibidor sobre os seres vivos. A presença de metais pesados nas águas superficiais é actualmente um facto incontestável, muitas vezes associada à localização de zonas agrícolas e industriais. A monitorização da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, bem como o controlo e a vigilância sanitária das águas de consumo humano, têm evidenciado a presença de diversos iões metálicos em concentrações que são muito variáveis no tempo e no espaço. Em 1955, Puustjarvi já se referia ao tecido das briófitas como sendo um poderoso permutador iónico. Diversos musgos aquáticos têm sido referidos por acumularem metais pesados até concentrações consideráveis sem que haja danos visíveis. Say *et al.* (1981) observaram em musgos das espécies *Fontinalis* e *Rhynchostegium* de rios poluídos (Inglaterra) valores de zinco próximos de 8000 µg g<sup>-1</sup>.

## Materiais e métodos

### 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 seleccionadas as partes verdes da planta, que foram mantidas durante algumas horas em local refrigerado até início das experiências.

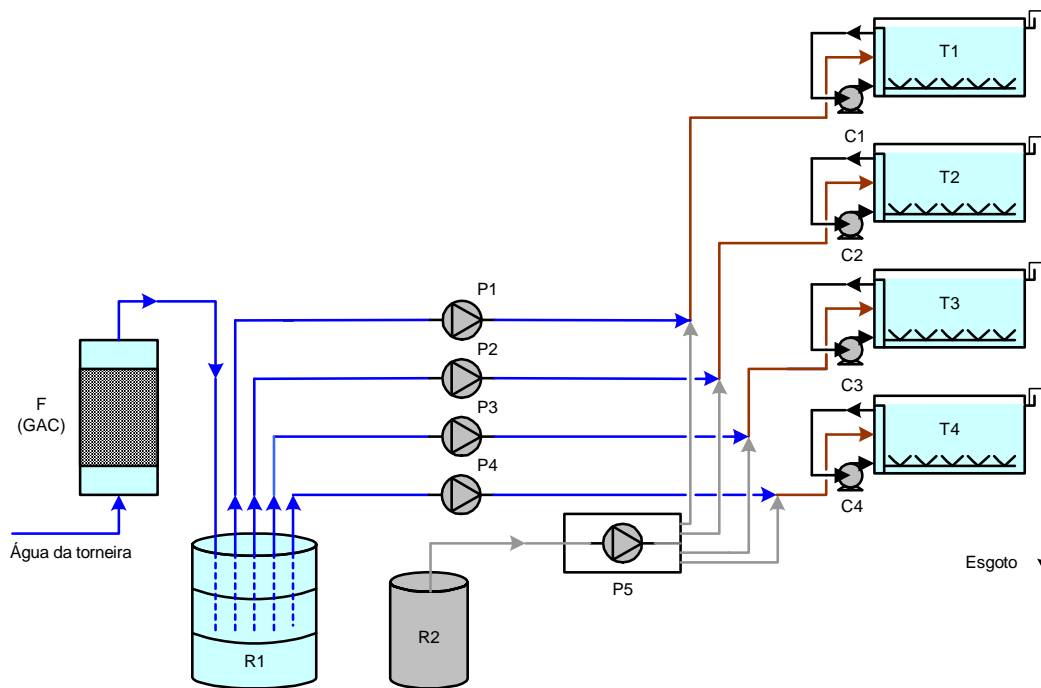
### Layout experimental

Os processos de remoção de metais usando biossorbentes, tais como musgos aquáticos, correspondem basicamente a um processo de contacto sólido/líquido em que há acumulação e desorção do metal que, com o decorrer do tempo, tendem para um estado de equilíbrio. A instalação utilizada (Figura 1) 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.



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

**Figura 1: Configuração experimental nos ensaios em contínuo.**

### Modelo Cinético

Para um sistema formado por dois compartimentos (água-planta), a transferência de iões metálicos de e para a planta é assumida como descrita por um modelo de transferência de massa de primeira ordem (Walker, 1990; Gonçalves e Boaventura, 1998; Martins e Boaventura, 2002), representado por:



onde

$C_W$ ; concentração de metal na água,  $mg\ l^{-1}$

$C_m$  ; concentração de metal na planta,  $\mu g g^{-1}$   
 $C_{m0}$  ; concentração inicial de metal na planta,  $\mu g g^{-1}$   
 $k_1$  ; constante cinética de acumulação,  $h^{-1}$   
 $k_2$  ; constante cinética de eliminação,  $h^{-1}$

A variação de concentração do ião metálico no decurso do período de contaminação pode ser representada pela equação diferencial:

$$\frac{dC_m}{dt} = k_1 \frac{C_w}{\rho} - k_2 (C_m - C_{m0}) \quad \text{equação (2)}$$

onde  $t$  = tempo ( $h$ ) e  $\rho$  = densidade da água ( $kg l^{-1}$ )

A integração da equação (2) para as condições i)  $C_m = C_{m0}$  ;  $t = 0$  e ii)  $C_w =$  constante, conduz a:

$$C_m = C_{m0} + \frac{k_1 C_w}{k_2 \rho} (1 - e^{-k_2 t}) \quad \text{equação (3)}$$

Para um intervalo de tempo suficientemente prolongado (i.e., quando  $t \rightarrow \infty$ ), a concentração de metal na planta tende para a concentração de equilíbrio ( $C_{me}$ ), dada por:

$$C_{me} = C_{m0} + \frac{k_1 C_w}{k_2 \rho} \quad \text{equação (4)}$$

Por substituição de  $t$  por  $t_d$  ( $t_d$ , tempo ao fim do qual termina o período de contaminação) na equação (3), pode calcular-se a concentração de metal na planta no fim do período de contaminação ( $C_{mu}$ ):

$$C_{mu} = C_{m0} + \frac{k_1 C_w}{k_2 \rho} (1 - e^{-k_2 t_d}) \quad \text{equação (5)}$$

Em condições de estado-estacionário, a acumulação de metal pela planta pode ser descrita por um factor de bioconcentração ( $BCF$ ):

$$BCF = \frac{(C_{me} - C_{m0})\rho}{C_w} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{equação (6)}$$

Interrompendo a adição de metal à água no instante  $t = t_d$ , a contaminação cessa e inicia-se o período de descontaminação. Estudos experimentais têm mostrado que neste período a eliminação de metal não é total, i.e., quando  $t \rightarrow \infty$ , a concentração de metal tende para um valor residual,  $C_{mr}$ , maior que  $C_{m0}$ . Nesta fase, a concentração de metal na planta varia com o tempo de acordo com a equação:

$$\frac{dC_m}{dt} = -k_2(C_m - C_{mr}) \quad \text{equação (7)}$$

onde  $C_{mr}$  representa a concentração residual de metal na planta,  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Para a condição inicial  $t = t_d$ ;  $C_m = C_{mu}$ , a integração da equação (7) resulta em:

$$C_m = C_{mr} + (C_{mu} - C_{mr}) * e^{-k_2(t-t_d)} \quad \text{equação (8)}$$

Quando  $t \rightarrow \infty$ , a concentração de metal na planta tende para a sua concentração residual ( $C_m \rightarrow C_{mr}$ ), podendo ser definido um factor de eliminação biológica ( $BEF$ ) para o período de descontaminação:

$$BEF = \frac{C_{mu} - C_{mr}}{C_{mu}} = 1 - \frac{C_{mr}}{C_{mu}} \quad \text{equação (9)}$$

Este factor pode tomar valores no intervalo 0 (não ocorre descontaminação quando as plantas são expostas em água isenta de metal) a 1 (corresponde a uma libertação total do metal)

## Resultados e discussão

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  $\text{mg l}^{-1}$  (fase de acumulação), seguido de exposição a água isenta de metal ( $C_w < 0.03 \text{ mg l}^{-1}$ ) durante 8 dias (fase de descontaminação).

O modelo de transferência de massa de primeira ordem (Martins e Boaventura, 2002) 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 2 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; Gonçalves e Boaventura, 1998) e outras briófitas (Vicente *et al.*, 2001), 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*.**

$C_w \pm LC\ 95\%$ ( $mg\ l^{-1}$ )	$k_1 \pm LC\ 95\%$ ( $h^{-1}$ )	$t_{exp}$	$k_2 \pm LC\ 95\%$ ( $h^{-1}$ )	$t_{exp}$	$C_{mr} \pm LC\ 95\%$ ( $\mu g\ g^{-1}$ )	$t_{exp}$
$0.64 \pm 0.04$	$107 \pm 72$	3.5	$0.03 \pm 0.02$	2.8	$830 \pm 431$	4.4
$0.92 \pm 0.08$	$91 \pm 43$	5.0	$0.032 \pm 0.008$	4.0	$875 \pm 368$	5.5
$1.6 \pm 0.1$	$65 \pm 48$	3.4	$0.03 \pm 0.02$	2.6	$1373 \pm 1002$	3.2
$2.3 \pm 0.1$	$157 \pm 38$	10.2	$0.10 \pm 0.03$	9.3	$1421 \pm 359$	9.1

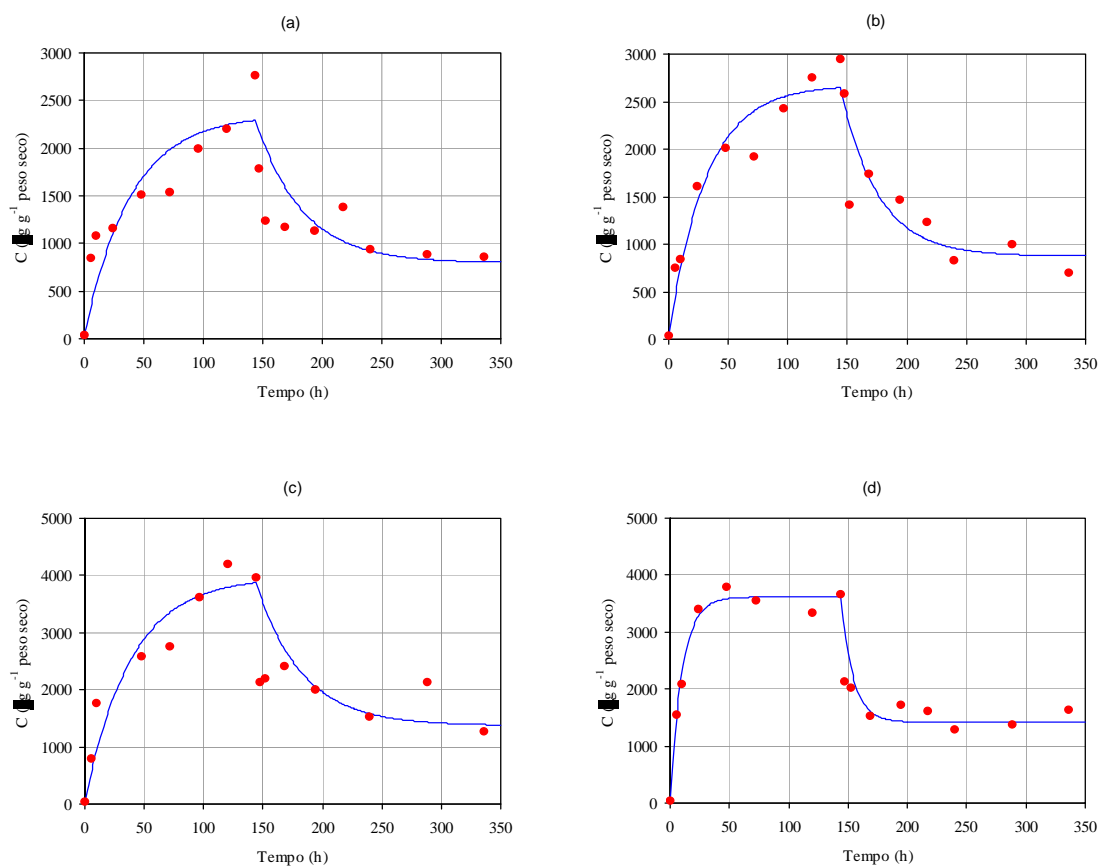
$R^2$	$C_{me}$ ( $\mu g\ g^{-1}$ )	$C_{mr} / C_{mu}$
0.79	2356	0.36
0.88	2674	0.33
0.76	3875	0.35
0.93	3615	0.39

$t(\alpha=0.05; df=8) = 2.306$

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 dessorção (quebra de ligação) para os vários grupos funcionais a que os catiões metálicos estão ligados.

Um factor de bioconcentração,  $BCF=k_1/k_2$  (concentração de Cd(II) na planta/concentração de Cd(II) na água) foi determinado. Também foi calculado, um factor de eliminação biológica definido por  $BEF=1-(C_{mr}/C_{mu})$ . BCF diminui 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 2: Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da concentração do ião 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 *F. antipyretica*.**

$C_w \pm \text{LC } 95\%$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	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 íons de Cd(II) 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 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<sup>-1</sup>.

### Referencias Bibliográficas

- 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), 2001-2010.
- Gonçalves R., Boaventura R. (1998) Uptake and release kinetics of copper by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*, *Water Research*, **32**(4), 1305-1313.
- Martins R., Boaventura R. (2002) Uptake and release of zinc by aquatic bryophytes (*Fontinalis antipyretica* L. ex. Hedw.), *Water Research*, **36**(20), 5005-5012.
- Puustjarvi V. (1955) On the colloidal nature of peat-forming mosses, *Archivum Societatis Zoologicae Botanicae Fennicae "Vanamo"*, **9**, 257-72.
- Say P., Harding J., Whitton B. (1981) Aquatic mosses as monitors of heavy metal contamination in the River Etherow, Great Britain, *Environmental Pollution*, **B2**, 295-307.
- Vincent, C.D, Lawlor, A.J. and Tipping, E. (2001) Accumulation of Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb by the bryophyte *Scapania undulata* in three upland waters of different pH, *Envir. Pollut*, **114**, 93-100.
- Walker, C.H. (1990) Kinetic models to predict bioaccumulation of pollutants, *Funct. Ecol.*, **4**, 295-301.