

ORGANIZADORA: Rosane Marina Peralta

Biodegradação e Biorremediação

(ênfase em bactérias e fungos)



Biodegradação e Biorremediação

(ênfase em bactérias e fungos)

Rosane Marina Peralta
(Org.)

Canoas

2022



Biodegradação e Biorremediação (ênfase em bactérias e fungos)

© 2022 Mérida Publishers

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9>

Organizadora

Rosane Marina Peralta

Adaptação da capa e desenho gráfico

Luis Miguel Guzmán

Foto da capa

David Waschbüsch

Foto da contracapa

istock.com



Canoas - RS - Brasil

contact@meridapublishers.com

www.meridapublishers.com

Todos os direitos autorais pertencem a Mérida Publishers. A reprodução total ou parcial dos trabalhos publicados, é permitida desde que sejam atribuídos créditos aos autores.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

B615 Biodegradação e Biorremediação (ênfase em bactérias e fungos)
[livroeletrônico] / Organizadora Rosane Marina Peralta. –
Canoas, RS: Mérida Publishers, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-84548-03-9

1. Metais pesados. 2. Efluentes. 3. Biossorção e
biotransformação. I. Peralta, Rosane Marina.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

CORPO EDITORIAL

Prof. Dr. Adelar Bracht

Professor Titular aposentado do Departamento de Bioquímica da Universidade Estadual de Maringá. <http://lattes.cnpq.br/7040007133045509>

Profa. Dra. Cristina Giatti Marques de Souza

Professora Associada do Departamento de Bioquímica da Universidade Estadual de Maringá. <http://lattes.cnpq.br/8102628645656210>

Prof. Dr. Rafael Castoldi

Professor Adjunto do Departamento de Bioquímica da Universidade Estadual de Maringá. <http://lattes.cnpq.br/9507593006874238>

Profa. Dra. Rúbia Carvalho Gomes Corrêa

Professora Adjunta. Universidade Cesumar.
<http://lattes.cnpq.br/1965888707697496>

Prefácio

Os microrganismos desempenham um papel fundamental na decomposição de materiais orgânicos acumulados no meio ambiente. Eles são os recicladores de nutrientes do solo. A biodegradação é o processo no qual os compostos orgânicos são degradados ou decompostos pelos microrganismos. É um processo importante que reabastece o meio ambiente com nutrientes. Os microrganismos degradam a matéria orgânica para seu crescimento e metabolismo. Como resultado, substâncias orgânicas complexas são convertidas em dióxido de carbono e água.

A biorremediação compreende várias técnicas que incorporam microrganismos para limpar uma região poluída. Esses micróbios específicos consomem e decompõem os poluentes quando são introduzidos em um local contaminado. Os métodos de biorremediação podem utilizar bactérias, fungos ou mesmo plantas (fitorremediação). O objetivo principal da biorremediação é converter substâncias perigosas em substâncias não tóxicas ou menos tóxicas usando agentes biológicos.

É dentro do contexto explicitado acima, que me empenhei em criar e oferecer nos programas de pós-graduação que atuo na Universidade Estadual de Maringá, a exemplo do que ocorre em outras Instituições, a disciplina BIODEGRAÇÃO E BIORREMEDIAÇÃO. Esta disciplina faz parte do elenco de disciplinas do Programa de pós-graduação em Bioquímica e do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental. A disciplina tem como objetivos i). avaliar o uso de microrganismos para a biodegradação e biorremediação de xenobióticos; ii). introduzir os principais conceitos relacionados com as vias metabólicas e transformações bioquímicas dos xenobióticos causadas pelos microrganismos; iii). discutir as técnicas utilizadas para a avaliação dos processos de biodegradação e biorremediação e as técnicas de avaliação de ecotoxicidade.

No ano de 2021, em razão da pandemia COVID, a disciplina foi oferecida de forma on line. Iniciamos as atividades em agosto de 2022 com 26 alunos matriculados. No decorrer de algumas aulas, surgiu a ideia de aproveitarmos o isolamento social para produzirmos textos sobre tão importante tema e reunirmos esses textos em um e-book a ser disponibilizado gratuitamente para

a comunidade científica, órgãos governamentais e sociedade em geral. Isto estaria de pleno acordo com a ideia corrente de que os estudos científicos e as discussões havidas no ambiente universitário devem ser compartilhados com uma plateia maior, de modo que todos os interessados consigam ampliar os conhecimentos em área tão importante.

A ideia do e-book foi abraçada com entusiasmo por todos os alunos. Ao final do curso, que ocorreu em dezembro de 2022, os capítulos propostos estavam com sua primeira versão concluída. Os primeiros meses de 2022 foram dedicados às correções dos capítulos e agora temos o prazer de ver a obra publicada e disponibilizada a todos os interessados. Acreditamos que este e-book possa ser útil para alunos de graduação e pós-graduação de diversas áreas de conhecimento bem como para todos os interessados neste tema de grande importância na área ambiental.

Esta obra pretende entre outras ações, incentivar os jovens pesquisadores, estudantes de graduação e pós-graduação em pesquisas na área da biorremediação servir de material didático em cursos das áreas ambiental, microbiológica e tecnológica, servir de norteador para ações em políticas públicas de controle ambiental. Não creio que exagero ao dizer que os textos que compõem este livro representam uma maneira bem fundamentada e incisiva de dizer e propagar: “cuidemos do planeta Terra, nossa casa!”

Os custos de editoração da obra foram cobertos pelo projeto Aplicações biotecnológicas e ambientais de fungos lignocelulolíticos (quadriênio 2020- 2023, financiado pelo Conselho de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo. 304406/2019-8).

Profa. Dra. Rosane Marina Peralta

Professora Titular do Departamento de Bioquímica

Membro permanente do Programa de Pós-graduação em Bioquímica

Membro permanente do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental

Universidade Estadual de Maringá

Índice

CAPÍTULO 1	9
Aspectos gerais da ecotoxicologia, monitoramento ambiental, biodegradação e biorremediação	
Hevelyn Regina da Silva Lima e Vanessa Oliveira Sales	
CAPÍTULO 2	24
Biodegradação e biorremediação de metais pesados	
Bruna Francini Lupepsa, Fernanda Carolina Reis Bergamo e Nislaine Mafé	
CAPÍTULO 3	39
Biodegradação e biorremediação do petróleo e derivados	
Anna Carla Ribeiro e Richard Henrique Siebra Bergamos	
CAPÍTULO 4	61
Biodegradação e biorremediação de nitroaromáticos	
Luís Felipe Oliva dos Santos, Gustavo Henrique de Souza e Graciela Beatris Lopes	
CAPÍTULO 5	77
Biodegradação e biorremediação de pesticidas: sistemas de resposta bacterianos frente a exposição por pesticidas	
Paola Pereira Constantin e Loraya Yaskara Antonechen Gonçalves	
CAPÍTULO 6	93
Biodegradação e biorremediação de efluentes têxteis (corantes sintéticos)	
Josiane Rodrigues Rocha da Silva, Lilian Gavazzoni, Ana Paula Ferreira, Gabriel Dorozo Bersanette e Rosane Marina Peralta	
CAPÍTULO 7	123
Biodegradação e biorremediação de fármacos, cosméticos e produtos de higiene pessoal	
Jordana Quaglia P. Silva, Nairana Mithieli Eskuarek Melo, Thaís Marques Uber e Vinicius Mateus Salvatori Cheute	

CAPÍTULO 8 145

Biodegradação e biorremediação de plásticos

Clenivaldo Pires da Silva, Esperança Edna Alexandre Chibite, Michele Harumi Motoyama

CAPÍTULO 9 160

Aplicação de microrganismos e enzimas imobilizados em processos de biorremediação

Bruno Rafael de Lima Moraes, Cynthia Letícia Serra Cabeça e Grace Anne Vieira Magalhães

CAPÍTULO 10 176

Aplicação de lacases em biorremediação: comparação entre enzimas livres e imobilizadas

Emanuelli Backes e Rosane Marina Peralta

CAPÍTULO 11 192

Biossorção de Poluentes Ambientais

Cristina Giatti Marques de Souza, Giselle Maria Maciel, Isabela de Andrade Arruda Fernandes, Matheus Araújo Semião

CAPÍTULO 1

Aspectos gerais da ecotoxicologia, monitoramento ambiental, biodegradação e biorremediação

Hevelyn Regina da Silva Lima, Vanessa Oliveira Sales

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c1>

Resumo

A contaminação ambiental é um problema que tem afetado os mais diversos ecossistemas. Compostos como agrotóxicos, medicamentos, produtos de higiene, estética, entre outros, são continuamente descartados no ambiente. O descarte inadequado desses produtos afeta os seres vivos e causa desequilíbrio ambiental. A ecotoxicologia é a área especializada no monitoramento e na avaliação dos impactos dos contaminantes ambientais, buscando medidas de contenção e remediação dos efeitos nocivos desses poluentes. Diversos bioindicadores e biomarcadores são utilizados como ferramentas biotecnológicas nesse processo de fiscalização e redução dos danos ambientais. A biorremediação é alternativa eficiente no controle da contaminação ambiental.

Palavras-chaves: bioindicadores, biomarcadores, contaminação ambiental, toxicidade.

Abstract

Environmental contamination is a problem that has affected the most diverse ecosystems. Compounds such as pesticides, medicines, hygiene and aesthetics products, among others, are continuously discarded into the environment. Improper disposal of these products affects the biosphere and causes environmental imbalance. Ecotoxicology is the area specialized in monitoring and evaluating the impacts of environmental contaminants, seeking measures to contain and remediate the harmful effects of pollutants. Several bioindicators and biomarkers are used as biotechnological tools in the processes of monitoring and reducing environmental damage. Bioremediation is an efficient alternative to control environmental contamination.

Key words: bioindicators, biomarkers, environmental contamination, toxicity.

1. Introdução

O termo ecotoxicologia foi proposto por René Truhaut em 1969, e corresponde a uma área da ciência que avalia as implicações das substâncias químicas sobre ecossistemas aquáticos, terrestres e os seres vivos que compõem esses habitats. Seus objetivos são conhecer os efeitos e as consequências da presença destas substâncias nos ecossistemas e propor soluções. A ecotoxicologia avalia a qualidade da água, efluentes e sedimentos em um determinado ecossistema (MAGALHÃES & FERRÃO FILHO, 2008).

A base da ecotoxicologia é estudar as interações das substâncias químicas, com os seres vivos e o ambiente. Os testes de toxicidade são realizados por meio da análise de quantificação, classificação e possíveis danos provocados por essas substâncias, no solo, água, efluentes, mas primordialmente em seres vivos, que são empregados como modelos para bioindicar algum dano ambiental (COSTA et al., 2008; TARAZONA, RAMOS-PERALONSO, 2014).

Os principais contaminantes químicos que atingem os ecossistemas são: agrotóxicos, efluentes de esgoto e indústrias, metais, medicamentos e resíduos residenciais. Esses compostos se incorporam no solo e na água, e através destes se disseminam e integram outros ambientes. A exposição a esses contaminantes pode causar intoxicações nos seres vivos, desencadeando danos biológicos e nos componentes bióticos, afetando o equilíbrio natural dos ecossistemas (THORNTONA et al., 2020).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (<https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas.html>), entende-se por local contaminado a *“área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de quaisquer substâncias ou resíduos em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger, que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural”*.

2. Tipos de contaminação

A contaminação pode ocorrer através de três agentes (TOZONI, 2004):

- Contaminação biológica: Refere-se a presença de organismos, ou substâncias produzidas por eles, cujas suas concentrações excedem as quantidades normais de um local, afetando as condições naturais. Esse tipo de contaminação pode ser evitado ou controlado com hábitos de higiene, educação em saúde e saneamento.
- Contaminação física: Consiste na ocorrência de formas de energia que ultrapassem os padrões de normalidade, como por exemplo o excesso de temperatura, ruído, radioatividade entre outros. Essa contaminação tem um tempo duradouro de controle, pois suas fontes podem ser difíceis de ser identificadas e gerenciadas.
- Contaminação química: Corresponde a presença de substância química sintética ou natural que esteja em concentração irregular, das quais possuem implicações que modificam e prejudicam a natureza de um ecossistema.

3. Monitoramento ambiental

O monitoramento ambiental, também conhecido como avaliação ambiental, tem como propósito analisar a quantidade de contaminantes nos diversos setores ambientais (sedimento, ar, água, efluentes e biota). Essa avaliação constitui na coleta e estudo de amostras ambientais que podem ser obtidas de áreas internas como residências e indústrias, ou locais externos como no próprio ecossistema (FILIZOLA, GOMES, SOUZA, 2006; POZZA, PENTEADO, 2015).

- **Avaliação na água:** Essa análise exige investigação em um período da estação seca e um período da estação chuvosa, pois os recursos aquáticos são muito dinâmicos e dependem de fatores transitórios como profundidade, pH, temperatura, salinidade, variações diárias e sazonais.
- **Avaliação no sedimento:** Essa avaliação pode ser semestral ou anual em razão do acúmulo dos contaminantes serem por prazo de tempo maior. A

análise do sedimento envolve sua composição física e química, assim como os locais onde são mais abordados os contaminantes.

- **Avaliação no ar:** Nesse monitoramento encontram-se diversas variáveis que podem influenciar nas análises. Deste modo é fundamental considerar condições sazonais, meteorológicas e locais.
- **Avaliação no solo:** fatores como composição, umidade, pH, matéria orgânica e presença de organismos influenciam na absorção de contaminantes. Seus resultados são imprescindíveis devido a fixação dos contaminantes ao longo do tempo.
- **Avaliação no biótopo:** O biomonitoramento tem como base de pesquisa a ação dos contaminantes sobre os seres vivos de um ecossistema poluído. Esses indivíduos são os biomonitores ou bioindicadores de impacto ambiental, através de bioensaios eles são manejados para que por meio de alterações comportamentais, fisiológicas, celulares ou genéticas expressem resposta como sinais de estresse a contaminantes ambientais. Alguns critérios são importantes para seleção de bioindicadores, são eles: a abundância do indivíduo no local contaminado, e em outros onde possa ser encontrado; facilidade de coleta e identificação; sua sensibilidade aos estressores; e o ciclo de vida, sexo e idade dos indivíduos.

A resposta para contenção e redução dos efeitos de contaminantes nos ambientes, é a remediação. Ela consiste na aplicação de técnicas que visam a recuperação de uma área impactada reduzindo os riscos ambientais. Cada setor ambiental possui característica próprias, e por isso elas necessitam ser condicionadas nas técnicas de descontaminação, assim como o mecanismo de introdução e sob qual forma esse contaminante está presente. Na atmosfera se ele estiver em partículas sua remoção será por interceptação de objetos no solo, deposição gravitacional ou carregado pelas chuvas. Se for gasoso, a remoção será por absorção ou reação com materiais terrestres. Já na água assim como no solo podemos encontrar mecanismos físicos (sedimentação), químicos (oxirredução) ou biológicos.

A capacidade de degradação dos compostos químicos depende das suas propriedades (solubilidade, pH, pressão, concentração, capacidade de transformação, densidade, tamanho e composição), e sobre quais condições e locais eles estão inseridos; assim como sobre a quais organismos estão

expostos. Uma vez que é através de microrganismos que temos a biodegradação, esta tem destaque no cenário de remediação, uma vez que demonstra ser uma alternativa natural, e importante para os ciclos biogeoquímicos e com baixo impacto ambiental (JORGENSEN, 2008; JOUTEY et al., 2013).

O impulso para esta nova ciência foi a necessidade de compreender e tomar decisões sobre contaminantes ambientais. Entre a Segunda Guerra Mundial e a década de 1960, ocorreram vários eventos de poluição com consequências universalmente reconhecidas como inaceitáveis. A expertise para lidar com tais questões tornou-se crítica para a sociedade e várias ciências práticas se uniram na nascente ciência da ecotoxicologia. Além disso, a ecotoxicologia pode ser aplicada para acessar a capacidade de enriquecimento de poluentes orgânicos persistentes lipofílicos através da cadeia alimentar. Vem sendo usados atualmente estudos farmacocinéticos que são difíceis de simular a exposição de fundo e a exposição crônica a baixas doses (BUSCH et al., 2019; ZHOU et al., 2019).

Os estudos epidemiológicos, como um novo tipo de toxicologia, desempenham um papel muito importante na busca de biomarcadores sensíveis para avaliação de risco à saúde. Com a exposição das pessoas pode-se estimar algum grau de poluentes químicos.

Alguns pontos bastante relevantes no monitoramento ambiental são:

- A comunidade biológica é o grupo geral de organismos vivos dentro do sistema é composta por organismos de diferentes espécies. Os grupos de organismos da mesma espécie que vivem em um determinado ecossistema são denominados populações.
- Os ecossistemas são caracterizados por duas propriedades de grande importância: redundância e resiliência. Redundância significa que, em geral, existem várias espécies desempenhando papéis iguais ou semelhantes e que os indivíduos/espécies têm uma capacidade potencial de reprodução/desenvolvimento muito maior do que a realmente expressa. A redundância e a resiliência estão diretamente conectadas: como a toxicidade é específica para cada espécie, no caso de um estresse químico as espécies menos sensíveis podem assumir o papel e manter a função geral até que as mais sensíveis possam se recuperar.

- Biomarcadores e bioindicadores podem oferecer informações relevantes para a identificação de alguns grupos químicos. Métodos de triagem analítica, isoladamente ou em combinação com a detecção toxicológica por meio de técnicas de avaliação de identificação de toxicidade.
- Para sistemas aquáticos, a amostragem é particularmente difícil em emissões episódicas e acidentais; matéria suspensa, sedimento ou mesmo biota podem ser usados para produtos químicos com forte ligação e/ou potencial de bioacumulação.
- Como a poluição química raramente é o único estresse ecológico em um ecossistema, a avaliação e o diagnóstico de efeitos químicos não letais, particularmente no nível supra espécies, como peneiras populacionais ou comunitárias, são particularmente difíceis. Biomarcadores de exposição ou efeitos são particularmente úteis nessas situações, mas infelizmente estão atualmente limitados a um grupo muito restrito de produtos químicos.
- A capacidade de realizar avaliações realistas para efeitos combinados associados a fontes não pontuais ou amplamente dispersas ainda não foi desenvolvida, com o estado da arte atual estamos longe de ser capaz de lidar adequadamente com esses efeitos, identificando as relações de causa e efeito.

4. Biodegradação e biorremediação

A industrialização global e o uso intensivo de substâncias químicas como derivados de petróleo, solventes, pesticidas e metais pesados tendem a causar poluição do solo, da água e do ar. Consequentemente, há uma crescente preocupação da população com o risco desses ambientes contaminados para a saúde humana e ecológica. A população cada vez maior e a rápida expansão dos ambientes urbanos exigem remediação.

O método tradicional de remediação que envolve simplesmente a remoção do solo de um local contaminado para um aterro (“cavar e despejar”) não é uma solução sustentável, pois apenas transfere o contaminante de um local para outro e apresenta um risco considerável devido aos requisitos de escavação, manuseio e transporte de materiais perigosos.

A biorremediação que utiliza organismos vivos, principalmente microrganismos (bactérias, fungos e microalgas) ou seus processos para

degradar ou desintoxicar contaminantes ambientais, é um método econômico e ambientalmente seguro para descontaminar solos e águas poluídas, e é uma alternativa aos custosos processos físico-químicos.

Diferentes campos de biorremediação, como microbiana, enzimática e fitorremediação e suas correlações com outras áreas das ciências estão resumidamente apresentadas na Figura 1.

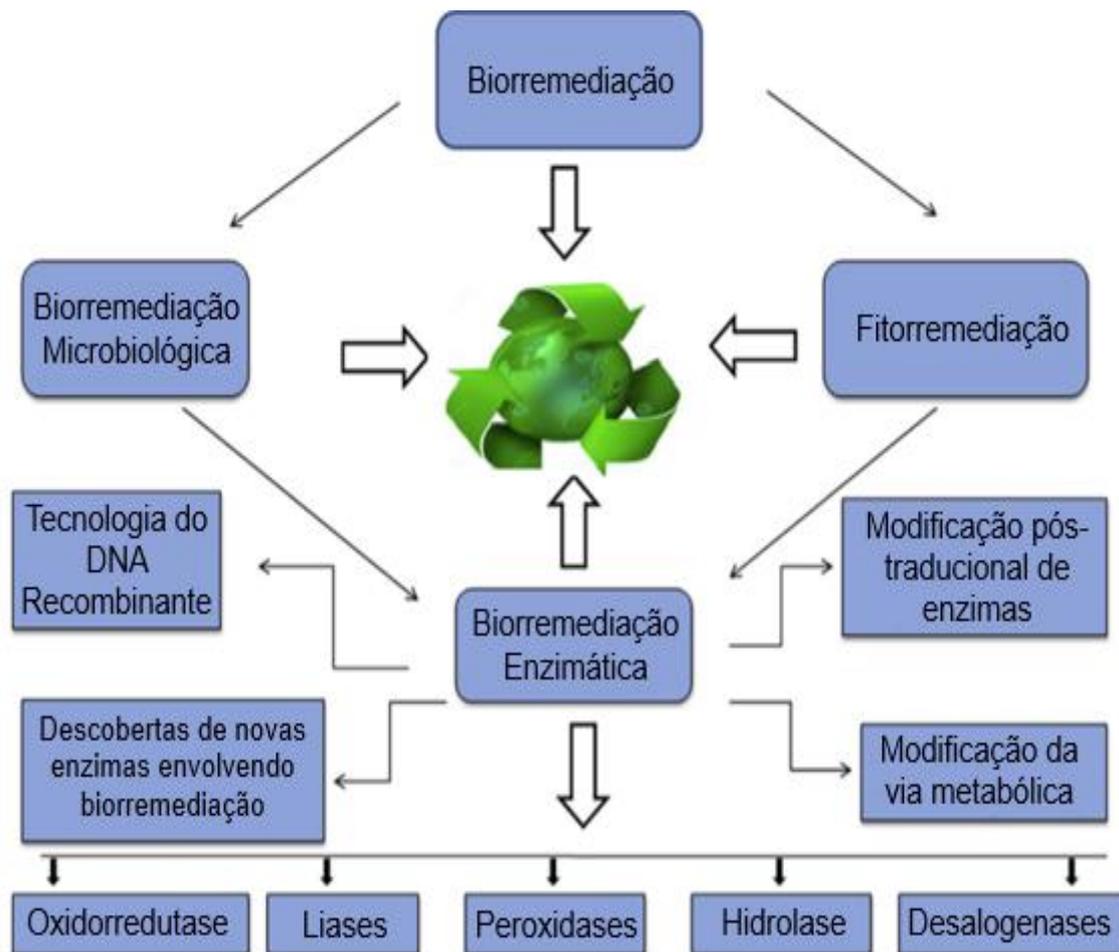


Figura 1. Uma visão geral de metodologias combinatórias para biorremediação. Fonte: adaptado de SHARMA, DANGI & SHUKLA (2018).

Tecnologias de remediação como de microrganismos, especialmente bactérias, microalgas e cianobactérias, têm a capacidade de utilizar contaminantes orgânicos danosos ao ambiente como fontes de carbono, energia ou outros nutrientes. Embora a biorremediação seja vista como uma nova

tecnologia, o uso de microrganismos no tratamento de resíduos data de pelo menos um século. Muitas vezes, os locais contaminados são complexos, pois os contaminantes ocorrem em combinação, geralmente orgânicos com inorgânicos, ou produtos químicos originais com seus produtos de degradação.

A biorremediação bem-sucedida deve, portanto, ter uma abordagem integrada envolvendo disciplinas como microbiologia, engenharia, química, ecologia e geologia. A principal vantagem da biorremediação é que a remediação realizada no local geralmente mantém a interrupção do local ao mínimo e elimina os custos de transporte. Outra característica importante da biorremediação é a desintoxicação ou mineralização do poluente em CO₂, H₂O e biomassa, que envolve a remoção completa e permanente do contaminante, eliminando assim o risco e a responsabilidade a longo prazo do contaminante (STENUIT; AGATHOS, 2019).

A biorremediação projetada pode ser uma opção preferencial em relação à biorremediação intrínseca se houver necessidade de remoção rápida de um contaminante ou se houver uma ameaça imediata aos ecossistemas ou à saúde humana. A biorremediação projetada requer menos tempo e depende da aceleração do processo de biodegradação por microrganismos, reduzindo assim a responsabilidade de longo prazo associada ao monitoramento do local e custos (STENUIT; AGATHOS, 2019).

A biodegradação é uma propriedade muito importante para produtos químicos tóxicos, porque se a taxa de biodegradação for alta, a concentração e, portanto, o efeito tóxico será reduzido rapidamente, enquanto produtos químicos muito persistentes manterão seu efeito tóxico por muito tempo. Quando a biodegradação está completa, o processo é chamado de "mineralização". No entanto, na maioria dos casos, o termo biodegradação é geralmente usado para descrever quase qualquer mudança biologicamente mediada em um substrato. A matéria biodegradável é geralmente material orgânico, como matéria vegetal e animal e outras substâncias originárias de organismos vivos, ou materiais artificiais que são semelhantes o suficiente à matéria vegetal e animal para serem utilizados por microrganismos.

A biodegradação e a bioreciclagem do plástico surgem como uma adição aos métodos convencionais de reciclagem de resíduos plásticos. A revisão feita descreve estudos recentes sobre bioreciclagem e biodegradação de polímeros

sintéticos catalisados por enzimas. Muitos campos de especialização têm sido utilizados nos estudos descritos, como química de polímeros, microbiologia, mutagênese, proteínas e engenharia de processos (PECHAKOVA, 2021).

A aplicação desse conhecimento interdisciplinar inovador oferece novas perspectivas para a gestão de resíduos ambientais e leva a uma economia circular sustentável. A degradação enzimática de materiais plásticos surge como uma adição ou alternativa ao gerenciamento convencional de resíduos plásticos mecânicos e químicos.

A bioreciclagem em escala industrial de uma variedade de polímeros sintéticos torna-se possível a partir do conhecimento obtido pela crescente pesquisa sobre biodegradação de plásticos e posterior engenharia das enzimas naturalmente evoluídas para biocatalisadores mais ativos, específicos e termoestáveis. Por ser biorremediação por microrganismos um processo lento, o uso de enzimas microbianas separadas de suas células pode trazer mais velocidade aos processos de degradação das moléculas poluentes. As enzimas atuam como catalisadores de uma série de reações bioquímicas envolvidas nas vias de degradação de poluentes (Tabela 1).

A biorremediação baseada em extratos enzimáticos brutos ou parcialmente purificados não depende do crescimento de um determinado microrganismo em ambiente poluído, mas sim da atividade catalítica da enzima secretada pelos microrganismos, o que é uma vantagem especialmente em solos pobres em nutrientes. Além disso, os produtos secundários tóxicos produzidos pela biotransformação microbiana não são produzidos utilizando-se a biotransformação enzimática, que é segura para o meio ambiente.

Tabela 1. Enzimas envolvidas na biorremediação e suas funções.

Enzimas	Funções
OXIDORREDUTASES	
Oxigenases	Catalisam a oxidação de compostos aromáticos, como bifenilos clorados, olefinas alifáticas, incorporando uma ou duas moléculas de oxigênio e tornando-as propensas a transformação e mineralização adicionais.
Lacases	Clivam o anel presente em compostos aromáticos e reduzir uma molécula de oxigênio na água e produzir radicais livres.
Peroxidases	Catalisam a reação de redução na presença de peróxidos, como o peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e gerar radicais livres reativos após a oxidação de compostos orgânicos.
HIDROLASES	
Lipases	Hidrolisam o triglicerol em glicerol e ácido graxo. São amplamente utilizadas para tratamento de águas residuais, degradação de hidrocarbonetos poliaromáticos etc.
Celulases	Decompõem materiais celulósicos complexos em açúcares simples e são comumente usadas no tratamento de resíduos agrícolas como resíduos de algodão, serragem e palha de arroz.
Carboxilesterases	Catalisam a hidrólise da ligação éster carboxílico presente em pesticidas sintéticos como organofosforados com adição de água.
Fosfotriesterases	Catalisam a hidrólise de fosfotriésteres, os principais componentes de compostos organofosforados usados mundialmente em pesticidas e que causam intoxicações graves e morte.
Haloalcanos dehalogenases	Usadas na biodegradação de compostos alifáticos halogenados, como 1,2,3-tricloropropano.

Fonte: Adaptado de SHARMA, DANGI & SHUKLA (2018).

5. Estratégias de aplicação da biorremediação

Entre tantas tecnologias de atenuação a danos ambientais provocados por compostos tóxicos, a biorremediação tem papel de destaque. Essa técnica é uma das práticas biológicas, que utilizando-se de seres vivos ou componentes deles, tem a finalidade de degradar, transformar, reduzir ou até mesmo remover

compostos nocivos de uma matriz ambiental, de modo a tratá-la e torná-la apropriada para sobrevivência e uso (MALLMAN et al., 2019). A eficiência e os resultados de um processo de biorremediação são obtidos com a aplicabilidade das etapas de biorremediação que são: o estudo dos caracteres bioquímicos, geofísicos e hidrológicos do ambiente, a análise do tipo e quantidade do contaminante local, a avaliação dos riscos e legislação vigente. Outro fator importante a ser levado em consideração é capacidade de adaptação da população microbiana na degradação dos contaminantes, assim como na sua manutenção no ambiente. Os tratamentos podem ser aplicadas de duas formas: “*in situ*” onde o processo é realizado no próprio local onde está a contaminação, e “*ex situ*”, onde ocorre a retirada da região contaminada, seja efluente ou solo para que seja recuperado em um outro local (COLLA, 2012).

5.1. Tratamentos *in situ* (SINCISNO, OLIVEIRA-FILHO; 2013):

- **Natural:** Também conhecida como biorremediação intrínseca ou passiva, é um processo mais lento e que exige um monitoramento longo da concentração de indicadores geoquímicos, tais como pH, quantidade de oxigênio dissolvido, temperatura, dentre outros fatores.
- **Bioestimulação:** Nesse processo é importante que exista no local contaminado uma população natural de microrganismos capazes de biodegradar os contaminantes presentes, pois a atividade microbiana será estimulada através da introdução de nutrientes inorgânicos e orgânicos. Essa técnica deve ser operada com criteriosa avaliação, com o intuito de controlar precisamente os tipos de nutrientes necessários e suas dosagens adequadas para o tratamento.
- **Landfarming:** Consiste na inserção de resíduo oleoso com carbono orgânico concentrado na superfície do solo contaminado para promover a biodegradação dos diferentes constituintes do petróleo, com a própria microbiota do solo. Nesse processo, os resíduos são dispersos no solo por meio das técnicas de aração e gradagem, com o objetivo de promover uma mistura uniforme entre o material destinado à biodegradação e o solo, sendo necessários, no entanto,

ajustes nas condições do solo a fim de maximizar as atividades biológicas.

- **Fitorremediação:** Técnica que utiliza de plantas para remediar o solo contaminado por metais pesados, compostos orgânicos e radionuclídeos.
- **Bioaugmentação:** Opção para áreas com alto grau de deterioração, uma vez que se otimiza o poder de degradação por aumentar a população de organismos específicos. Consiste em uma técnica baseada na inoculação de populações de microrganismos selecionados ou consórcios microbianos para degradação de determinados tipos de poluentes e/ou contaminantes. Mais usado quando o solo recebe um xenobiótico e não há populações microbianas capazes de degradar eficientemente este composto.

A vantagem dos procedimentos “*in situ*” está no fato de promoverem um menor impacto ambiental, em razão das técnicas de tratamento serem nos próprios locais contaminados. Elas também são adequadas para grandes áreas a serem tratadas, pois suas metodologias não implicam na remoção de solo, água ou outros; garantindo a segurança do habitat, dos trabalhadores; e com investimento mais barato.

5.2. Tratamentos *ex situ*

Nesta modalidade ocorre a retirada da região contaminada, seja efluente ou solo para que seja recuperado em um outro local. Esse tratamento é utilizado para locais com alto potencial de disseminação dos contaminantes. Dentre as técnicas destacam-se os processos de compostagem e biorreatores (SINCISNO, OLIVEIRA-FILHO, 2013):

- **Compostagem:** O solo é retirado do local original e disposto em pilhas. Nesse caso, os organismos inseridos/presentes nele serão responsáveis por metabolizar os poluentes, transformando-os em água, matéria orgânica e gás carbônico, compondo um substrato húmifero, rico em nutrientes minerais.
- **Biorreatores:** sistemas fechados, onde os componentes a serem remediados são misturados com compostos de tratamentos, sobre condições totalmente controladas. Nessa técnica de biorremediação,

um inóculo contaminado (proveniente da própria população presente no ambiente contaminado) é misturado com água e introduzido em um reator previamente preenchido com carvão, plástico, esferas de vidro ou terra diatomácea, que permitem a obtenção de grande área superficial e a rápida formação de biofilmes responsáveis pela biodegradação da substância de interesse.

A vantagem dos procedimentos “*ex situ*” com a remoção de áreas contaminadas, se observa através da prevenção de possíveis contaminações de pessoas, outros animais ou ambientes próximos do local contaminado, da transmissão de vetores de doenças, que se proliferam durante a decomposição. E o reaproveitamento de resíduos orgânicos (por exemplo, com a técnica da compostagem).

6. Conclusão

A biorremediação fornece ferramentas para combater a poluição, melhorando os processos naturais de biodegradação. Ampliar a compreensão das comunidades microbianas, suas respostas ao ambiente natural e aos poluentes, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam eficazes e econômicas para aplicação em ambientes poluídos, certamente são fundamentais para a sua aplicação em larga escala.

7. Referências

BUSCH, J.; BARTHLOTT, W.; BREDE, M.; TERLAU, W.; MAIL, M. Bionics and green technology in maritime shipping: an assessment of the effect of *Salvinia* air-layer hull coatings for drag and fuel reduction. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, 2019. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2018.0263>.

COLLA, Tatiana. Avaliação da biorremediação de solo contaminado pela mistura B10 por consórcio bacteriano. Dissertação (mestrado), 2012. Instituto de ciências básica da saúde, Programa de pós-graduação em microbiologia agrícola e do meio ambiente, UFRGS, Porto Alegre- Rs, 2012.

COSTA, Carla Regina; OLIVI, Paulo; BOTTA, Clarice M. R.; ESPINDOLA, Evaldo L. G.; A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**. São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

FILIZOLA, Heloisa Ferreira; GOMES, Marco Antônio Ferreira; SOUZA, Manoel Dornelas de. Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

JORGENSEN, S.E.; *Biodegradation. Encyclopedia of Ecology*, p. 366-367, 2008.

JOUTEY, Nezha T.; BAHAFID, Wifak; SAYEL, Hanane; GHACHTOULI, Naïma E. *Biodegradation: Involved Microorganisms and Genetically Engineered Microorganisms*. 2013. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/45093>. Acesso em: 16 jan. 2022. DOI: 10.5772/56194.

MAGALHÃES, Danielly de Paiva; FERRÃO FILHO, Aloysio da Silva. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia brasiliensis**. Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.

MALLMANN, Viviane, et al. A vantagem da biorremediação na qualidade ambiental. *Ensaio e Ciência*. 2019. Disponível em: <file:///C:/Users/Windows/Downloads/4580.pdf> . Acesso em 22, Nov. 2021.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Áreas Contaminadas. Disponível.:<<https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas.html>>. Acesso em: 8 Jan. 2022.

PECHAKOVA, L.S.L. *Recent studies on enzyme-catalysed recycling and biodegradation of synthetic polymers; Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v.4. p 151-158, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504821000361>

POZZA, Simone; PENTEADO, Carmenlucia. Monitoramento e Caracterização ambiental. São Carlos : EdUFSCar, p.101, 2015.

SHARMA, Babita; DANGI, Arun K.; SHUKLA, P. Contemporary enzyme-based technologies for bioremediation: A review. **Journal of Environmental Management**, v.210, p.10-22.2018.

SINSINO, Cristina e OLIVEIRA-FILHO, Eduardo. Princípios da toxicologia ambiental. 1º ED. Rio de Janeiro- RJ. Editora Interciência Ltda. 2013.

STENUIT, B.A; AGATHOS, S.N. Biodegradation and Bioremediation of TNT and Other Nitro Explosives. **Comprehensive Biotechnology**, v.6, p.181-196, 2019.

TARAZONA, J.V.; RAMOS-PERALONSO, M.J. Ecotoxicology. *Encyclopedia of Toxicology*. p.276-280, 2014.

THORNTONA, S.F; H.C.G. NICHOLLSA, H.C.G; ROLFEB, S.A; MALLINSONA, H.E.H; SPENCE, H.E.H. Biodegradation, and fate of ethyl tert-butyl ether (ETBE) in soil and groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v.391, 2020.

TOZONI – REIS, M. F. C. Educação Ambiental: natureza, razão e história. Campinas, SP: Autores Associados. 2004. (Coleção educação contemporânea).

ZHOU, H; XIANG, N; XIE, J; DIAO, X. *Ecotoxicology. The History and Present Direction*. v.1, p. 415-423, 2019.

Autores

Hevelyn Regina da Silva Lima, Vanessa Oliveira Sales

1. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental (PBA).
Universidade Estadual de Maringá. pg403631@uem.br,
hevelynregina@hotmail.com, pg54932@uem.br,
vanessa.oli.sales@hotmail.com.

Biodegradação e biorremediação de metais pesados

Bruna Francini Lupepsa, Fernanda Carolina Reis Bergamo, Nislaine Mafé

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c2>

Resumo

A contaminação por metais pesados é um evento que ganhou importância a ser estudado pelos riscos gerados, em geral, à saúde humana e ao ecossistema. Com o aumento da extração e o depósito de rejeitos metálicos de maneira inadequada, surgem problemas ambientais e de saúde pública que vem se agravando com o passar dos anos no Brasil. O lançamento desses resíduos tóxicos atinge importantes cursos hídricos, contaminando a água e os alimentos ingeridos pela população, também leva a alterações metabólicas de organismos e plantas, podendo desencadear mutações levando a mutagênese e carcinogênese. Os efeitos podem ser potencializados quando combinados a outros metais, sofrendo bioacumulação em diferentes níveis tróficos. Para remediar ou minimizar estes riscos são necessários conhecimentos desses poluentes, portanto, esse trabalho propõe uma revisão literária sobre os principais metais pesados e seus efeitos sobre o meio ambiente.

Palavras-chaves: metais pesados, contaminação, ecossistema.

Abstract

Heavy metal contamination is a phenomenon that has gained importance and that is worth to be investigated because of the risks that it represents to the ecosystem and human health. With the steady increase in extraction and inadequate deposit of metal tailings, environmental and public health problems arise that have worsened over the years in Brazil. The release of these toxic residues reaches important water courses, leading to contamination of both water and food. Contamination also leads to metabolic changes in animals, plants and microorganisms, and can trigger mutations leading to mutagenesis and carcinogenesis. The effects can be potentiated when combined with other metals, undergoing bioaccumulation at different trophic levels. To remedy or minimize all these risks, knowledge about these pollutants is necessary. Therefore, this work proposes a literature review about the main heavy metals and their effects on the environment.

Key words: heavy metals, contamination, ecosystem.

1. Introdução

Metal pesado é um termo empregado para elementos metálicos com uma densidade superior a 5 g/cm^3 capazes de formar sulfuretos. Também apresentam elevados níveis de reatividade e bioacumulação, sendo capazes de desencadear diversas reações químicas não metabolizáveis, onde os organismos vivos não podem degradá-los, permanecendo em caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar (DUFFUS, 2002). São classificados como metais pesados o chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobalto (Co), ferro (Fe), zinco (Zn), crômio (Cr), arsênio (As), prata (Ag) (GONÇALVES, 2002). Os metais ocorrem livres ou associados a outros elementos encontrados na natureza, na forma de depósitos minerais e até compondo moléculas biológicas importantes como a hemoglobina, a clorofila e os citocromos na cadeia respiratória. Dentro deste contexto, alguns metais participam como cofatores em várias reações enzimáticas, indispensáveis para a manutenção das atividades biológicas. A deficiência destes elementos, se tratando de seres humanos, pode acarretar anemias, diarreias, prejuízos no desenvolvimento e alterações de vias metabólicas (MONTEIRO & VANNUCCHI, 2010; REIS; VELLOSO; REYES, 2002). A presença de alguns metais em vegetais é indispensável porque participam da composição de biomoléculas, são cofatores enzimáticos e auxiliam na regulação osmótica. A alteração nos níveis de alguns íons metálicos pode acarretar interferências em reações e ciclos bioquímicos, levando a danos no desenvolvimento morfológico e trazendo inúmeros prejuízos para a cultura e ao próprio vegetal (TAIZ et al., 2017).

Dentre os metais pesados, pode-se citar (As), (Cd), (Pb), (Cu), (Cr) e (Hg) como os mais preocupantes, principalmente por estarem presentes em processos antropogênicos, o que alavanca sua disposição no meio ambiente. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), estabelece a quantidade máxima permitida desses metais que podem ser encontrados em determinado efluente. Tanto a CONAMA, no Brasil, quanto a Environmental Protection Agency (EPA), nos Estados Unidos, são órgãos de proteção ambiental que, em conjunto com o crescente interesse da comunidade acadêmica, estimularam o crescimento de pesquisas envolvendo redução de poluentes em diversas áreas ambientais (DIAS et al., 2019).

Os metais pesados são inseridos no ambiente por várias fontes podendo ser natural, agrícola, industrial, atmosférica, efluentes domésticos entre outras. As fontes de metais pesados em solos agrícolas incluem o uso de fertilizantes, orgânicos e inorgânicos, calagem, lodo de esgoto, pesticidas e águas de irrigação. Os fertilizantes fosfatados apresentam níveis variáveis de cádmio, cromo, níquel, chumbo e zinco. Embora sejam considerados níveis baixos, o uso constante de fertilizantes a base de fosfato somado as características do solo ao qual será aplicado, durante um longo período de tempo, poderá ocorrer o acúmulo elevado de alguns destes metais (VERKLEJI, 1993). As operações de mineração emitem diferentes metais pesados, dependendo do tipo de extração, por exemplo, as minas de carvão são fontes de arsênio, cádmio e ferro. Processamentos como fundição utilizam altas temperaturas e emitem metais em formas de partículas e de vapor. As formas de vapor como arsênio, cobre, chumbo e selênio em contato com a água na atmosfera forma aerossóis que podem ser tanto dispersos pelo vento ou precipitado provocando contaminação de solos e água (VERKLEJI, 1993).

A utilização de metais pesados tem aumentado de forma intensa e contínua pela atividade antrópica e seus fins econômicos, levando a contaminação ambiental. Para os seres humanos, a contaminação por alguns metais pesados gera graves complicações a saúde, podendo causar câncer e até mesmo a morte do indivíduo (ANDREAZZA, 2013).

O propósito deste trabalho foi elaborar uma revisão bibliográfica sobre as características dos principais metais pesados e as informações publicadas sobre casos de contaminação ao meio ambiente. Para seleção dos artigos científicos, utilizou-se a base de dados Scopus. Foram utilizados como termos de buscas os seguintes: “biorremediação”, “metais pesados” e as combinações “biorremediação **ou** metais pesados” e “biorremediação **e** metais pesados” (em inglês “bioremediation” e “heavy metals” respectivamente). Foram encontrados 349 artigos na busca com a combinação “biorremediação **ou** metais pesados”, 37 artigos com a palavra “metais pesados” e 70 com a combinação “biorremediação **e** metais pesados”. Foram considerados para esta revisão, somente os artigos que possibilitam aos autores alcançar os objetivos pré-estabelecidos.

2. Principais metais pesados

2.1. Cobre (Cu)

O cobre é um elemento essencial a todos os seres vivos, inclusive aos humanos, pois atua como cofator de uma série de metalo-enzimas envolvidas na formação da hemoglobina e no metabolismo de carboidratos, xenobióticos e drogas, bem como nos mecanismos de anti-oxidação celular (ASEMAN-BASHIZ, 2014), é um micronutriente para as plantas, porém, alta concentração de cobre no solo pode ser tóxica aos microrganismos, plantas, animais e humanos. O cobre é rapidamente absorvido no estômago e no intestino, tendo sua concentração controlada no organismo por um mecanismo de homeostase que envolve a indução e síntese de metalotioneínas (ANDREAZZA, 2013). Apesar deste mecanismo prevenir parte da toxicidade de cobre, a exposição a níveis excessivos pode resultar em vários efeitos à saúde, incluindo danos ao fígado e aos rins, anemia, imunotoxicidade e desenvolvimento da toxicidade. Os sintomas mais comuns relacionados à exposição de altas concentrações de cobre são a disfunção intestinal, seguida de náusea, vômito e dor abdominal. Em casos de superexposição ao cobre e de outros elementos têm sido constatado o risco de câncer de pulmão e de estômago. Alguns metais pesados como cobre não são biodegradáveis apresentando uma dinâmica no solo bastante complexa (SOUZA, 2021).

O cobre é um dos metais cuja concentração é controlada pela legislação brasileira nos corpos hídricos. A portaria nº 888 de 4 de maio de 2021 estabelece o valor máximo permitido de cobre em manancial de consumo humano é de 2,0 mg/L já a Resolução CONAMA nº 430 de 13/05/2011, o limite máximo de cobre em lançamento de efluente é de 1,0 mg/L. Em um estudo realizado no Distrito Industrial de Santa Cruz, RJ, foram avaliados o solo de cultivo e as folhas de *Manihot esculenta crantz* (mandioca) com a finalidade de verificar a presença de metais pesados, e se a mandioca pode ser utilizada como indicadora de contaminação por esses metais. O estudo evidenciou a presença de cobre, zinco, cromo, cobalto, chumbo e cádmio acima do esperado como referência em vegetais; entretanto, o solo do cultivo em questão não apresentou estes metais na fração biodisponível. Essa presença nas folhas pode sugerir que a cultivar utilizada neste estudo tem a capacidade de absorver estes metais com maior facilidade, o que pode indicar uma capacidade deste vegetal de remediar e

indicar metais pesados no ambiente. A mandioca tem sido referida em estudos de remediação de metais pesados como Hg, Au, Cu, Zn e As e como bioindicadora (FLORES et al., 2019). No estado do Rio Grande do Sul, a contaminação com elevadas concentrações de Cu ocorreu na serra do nordeste, nas áreas de vitivinicultura, e na serra do sudeste, nas áreas de mineração de cobre. A videira é uma cultura que apresenta grande incidência de doenças. Entre as mais importantes está o míldio, ou mofo, causado pelo fungo *Plasmopara viticola*. Existem vários produtos recomendados para a prevenção e eliminação do míldio. Todavia, os produtores utilizam ainda em grande escala a calda bordalesa - mistura de sulfato de cobre e cal, diluídos em água, como fungicida preventivo da doença (AGUIAR, 2014). Para o cobre, as bactérias e os fungos do solo apresentam mecanismos para o transporte dentro de suas células. Determinadas proteínas protegem o micro-organismo dos efeitos tóxicos do metal, ligando-o a enzimas específicas (SOARES, 2011). Nas bactérias, pode ocorrer o transporte do metal através de gradiente quimiosmótico pela membrana citoplasmática, diminuindo seu potencial tóxico (NIES, 1999).

2.2. Zinco (Zn) e Cádmio (Cd)

Cádmio é um metal não essencial, é tóxico, teratogênico e carcinogênico e não possui papel biológico (WEIHUA et al., 2018). Este metal é obtido através da refinação de complexos de zinco e outros metais visto que não há mineral específico de cádmio explorável economicamente. É utilizado na indústria galvanotécnica e também em fertilizantes e fungicidas. O cádmio é liberado para o ar, solo e água por atividades humanas e é removido da atmosfera por simples deposição das partículas principalmente com a chuva (MALAVOLTA, 1994). O cádmio presente no solo traz grande preocupação, pois ele ameaça a biodiversidade, agricultura, a segurança alimentar e a saúde humana. E assim como outros metais, o cádmio também contamina a cadeia alimentar (WEIHUA et al., 2018). Diversas plantas têm a capacidade de retirar o cádmio do solo, porém, este metal bio acumula na planta e pode ser transferido ao homem via cadeia alimentar.

O Zinco (Zn) é um metal encontrado em praticamente todos os ambientes, é um micronutriente essencial para os organismos, além de compor proteínas, têm papel na regulação de processos biológicos e enzimáticos, atuando como

cofator. É também indispensável para o crescimento das plantas, porém, em altas concentrações, esse metal é potencialmente tóxico. A toxicidade do zinco nas plantas leva a diminuição da matéria seca da parte aérea e radicular. Muitos estudos têm demonstrado que o Zn presente nos fertilizantes pode ser uma prática agrônômica viável para reduzir cádmio. Pesquisas recentes têm mostrado a possibilidade de biorremediar esta situação utilizando fungos micorrízicos, considerando que eles têm apresentado tolerância ao excesso de zinco (CUBA, 2019).

2.3. Cromo (Cr)

O cromo trivalente é essencial para o organismo humano e em pequenas quantidades é recomendável para o funcionamento adequado do organismo. O cromo está associado com o metabolismo da glicose, colesterol e ácidos graxos, por outro lado, o cromo hexavalente é tóxico, pois consegue atravessar as membranas biológicas e modificar sua estrutura sendo assim, considerado cancerígeno e mutagênico. O estado natural do cromo no ambiente é o III, sendo assim, a presença do cromo VI no meio está associada às atividades antrópicas (HELENA, 2016). O cromo é um metal capaz de formar uma série de ligas, sendo assim, muito utilizado na indústria. Em estudo realizado na cidade de Daca (Bangladesh), foi identificada contaminação na porção comestível de vegetais cultivados, o tomate apresentou contaminação por cromo hexavalente, sugerindo que há ou havia atividade antrópica no local ou proximidades (DALTRO, 2020). Neste caso, não foram apresentadas medidas remediativas para o problema.

2.4. Arsênio (As)

O arsênio é um elemento com propriedades químicas não-metálicas e metálicas, sendo assim, considerado um semimetal (VIRGA, 2007). É também considerado um metal pesado, devido ao valor da sua densidade estimada em 5,7 g/ml e por suas características tóxicas. O arsênio é o principal constituinte de mais de 200 espécies minerais. Apresenta afinidade pelo enxofre, assim, é possível encontrá-lo em depósitos minerais de sulfeto como um mineral isolado ou como um constituinte-traço de outros minerais. A presença de arsênio a partir de fontes antropogênicas acontece por atividades que implicam na exploração

dos recursos naturais como as atividades de fundição, onde a contaminação ocorre na atmosfera sendo o ar seu principal meio de transporte, já no solo, o excesso de arsênio se dá pelas atividades agrícolas, esta pode contaminar também a água por processos de lixiviação que ocorre no solo, a água pode receber o excesso de arsênio por descarga de efluentes também (CARABANTES, 2003; LOZI, 2019).

Os compostos arsênicos podem ser biotransformados de 3 formas:

- **Oxirredução**, onde as bactérias aquáticas são capazes de oxidar o arsenito, como *Pseudomonas* sp. ou *Ferrobacillus* sp.
- **Metilação**, utilizado por microorganismos, bactérias, fungos, animais. Exemplos de espécies que metilam arsênio: *Scopulariopsis brevicaulix*, *Cândida humicola*, *Gliocadium roseum*, *Penicillium* sp., *Methanobacterium*, *Corynebacterium* sp., *Pseudomonas* sp., *Aeromonas* sp., *Enterobacter* sp., *Nocardia*, *B. coli Communis*, *B. lactis aerogenes*, *Veillonella alcalescens*, *Bacillus subtilis*, entre outros.
- **Bioconcentração**, que é a capacidade do organismo acumular arsênio nos tecidos. Esta forma de contaminação se dá através do consumo, tanto de animal quanto vegetal, onde a contaminação das águas pode afetar a comunidade planctônica e seguir a cadeia alimentar. As principais patologias provocadas por arsênio são: problemas no metabolismo, tumores cutâneos, úlceras, gastrites, diarreias, câncer, maior frequência de abortos espontâneos, anemias (CARABANTES, 2003; GONÇALVES, 2011).

2.5. Chumbo (Pb)

Dentre os vários metais poluentes, o chumbo pode ser o maior contaminante de solo, sendo o que oferece o maior risco de envenenamento aos seres humanos. Apesar de não ser um elemento essencial, o chumbo é facilmente absorvido e acumulado nas plantas. Isto faz com que o ser humano ao se alimentar da planta, ingira uma elevada quantidade de chumbo. No entanto, tal capacidade pode ser benéfica, onde a planta pode exercer o papel de retirada deste metal do solo. O excesso de chumbo causa vários sintomas de toxicidade nas plantas como inibição da fotossíntese e causa outros malefícios

a planta, assim, a remediação de áreas contaminadas é uma exigência e um compromisso necessário (ROMEIRO, 2007).

A atuação dos fungos e bactérias sobre o chumbo ocorre por retenção, recuperação e/ou remoção (ZANIN, 2009; CONICELLI, 2017). A remoção do chumbo pode ser intermediada por células de crescimento de cepas bacterianas e fúngicas, também, microrganismos como *Pseudomonas* podem ajudar com a absorção de chumbo, sendo esta uma alternativa para a remoção deste metal. A ação de algumas espécies de fungo pode acarretar biocorrosão do chumbo metálico e a sua transformação para um tipo mais estável e não tóxico. As bactérias ureolíticas também podem ser utilizadas na biorremediação de chumbo (BRAUN, 2019).

2.6. Mercúrio (Hg)

O mercúrio é obtido através do cinábrio, possivelmente por ações vulcânicas, um minério cuja estrutura química é o sulfeto de mercúrio (II). (SHIVANI et al., 2020). É um metal que se apresenta na forma líquida, em temperatura ambiente (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021), já que seu ponto de fusão é de $-38,83\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SHIVANI et al., 2020). O mercúrio se apresenta de três formas: a forma mais pura, também chamada de Hg elementar (Hg^0), inorgânico (Hg^{+1} , Hg^{+2}) e orgânico. A forma orgânica existe de dois modos: metilmercúrio ($\text{R} - \text{Hg}^{+}$) e dimetilmercúrio ($\text{R} - 2\text{Hg}$). (JOSHI et al., 2021; SHIVANI et al., 2020). No ambiente aquático, Hg^0 é originado de diferentes fontes, incluindo a redução de Hg^{+2} , devido aos micro-organismos marinhos. A transformação do mercúrio inorgânico em metilmercúrio ocorre primariamente em sedimentos (EVI et al., 2014).

O mercúrio é um dos metais mais tóxicos e afeta negativamente tanto a saúde humana quanto o meio ambiente. A poluição por mercúrio vem progredindo intensamente na atmosfera devido à mineração e atividades industriais (JOSHI et al., 2021; SHIVANI et al., 2020; EVI et al., 2014). No meio ambiente, o mercúrio normalmente é encontrado em duas formas oxidadas: Hg (0) ou Hg (II), porém em meios aquosos, a forma Hg (II) é a mais comum e é essa forma que se se liga aos aminoácidos, através de ligações sulfidrilas (SH). Essa ligação modifica a estrutura proteica, que pode levar à perda da função. Por essa razão, o mercúrio é considerado o metal mais tóxico e prejudicial e que

causa mais problemas de saúde pública. (SHIVANI et al., 2020). O vapor de mercúrio pode afetar cérebro, fígado, as funções lipídicas, como alterar hormônios reprodutivos, como progesterona e estrogênio, também consegue atravessar a barreira placentária e prejudicar o desenvolvimento fetal. Afeta o sistema endócrino, causando mau funcionamento da glândula pituitária, adrenal e pâncreas. Outros acometimentos como perda de memória, depressão, alucinação, problemas cardíacos e pulmonares (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021).

Humanos são expostos ao mercúrio, não somente pela cadeia alimentar, como também em outras formas usuais como em termômetros, esfigmomanômetro, incineração de lixo hospitalar e material biológico, amálgamas odontológicas, baterias e emissão de combustível fóssil. (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021; SHIVANI et al., 2020; EVI et al., 2014). Também se acumula em vários animais aquáticos da cadeia alimentar, entrando assim, na alimentação humana e esse é um dos motivos mais comuns que o mercúrio se instala no organismo. Ao redor do mundo, peixes e frutos do mar têm sido detectados contaminados com metil mercúrio (SHIVANI et al., 2020). Em águas profundas, dos oceanos ao redor do mundo, têm se encontrado altos níveis de mercúrio (JOSHI et al., 2021). Já a biorremediação traz técnicas em que o custo e tempo são mais viáveis. E tem se espalhado largamente pelo mundo. Devido a isso há uma urgência para que essas técnicas possam ser aprimoradas para detectar mercúrio presente tanto na água quanto no solo. (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021). O limite aceitável de mercúrio na água pode variar entre 0.002 mg L^{-1} e 0.006 mg L^{-1} . Porém há autores que afirmam que não deve haver relaxamento nesse limite em relação à água potável para consumo. (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021). Atualmente, o foco principal das indústrias e agências reguladoras é minimizar poluentes muito tóxicos, como mercúrio, em poluentes menos tóxicos. Métodos convencionais físico-químicos que são usados para remediar o mercúrio têm maiores desvantagens e ainda deixam um volume alto de biomassa e sujeira de mercúrio que não é econômica nem ambientalmente viáveis. O uso então, de bactérias ou outros micro-organismos que transformam metais pesados e substâncias tóxicas em menos nocivas é chamado de biorremediação (SHIVANI et al., 2020).

A biorremediação do mercúrio com a bactéria mercúrio resistente (MRB) consiste em um amplo espectro de bactérias gram-positivas e gram-negativas que tem um mecanismo particular que converte mercúrio tóxico em uma forma não tóxica. Alguns desses mecanismos são: primeiramente, formar e vincular o grupamento tiol à várias formas de mercúrio, já que possuem alta afinidade, e diminuir a toxicidade; segundo, causar um obstáculo que impedirá o mercúrio entrar na bactéria (SHIVANI et al., 2020).

Em várias bactérias foram encontradas o plasmídeo com gene resistente ao mercúrio, como *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas*, *Bacillus spp*, *Enterobacter*, *Staphylococcus aureus*, *Sphingopyxi ssp.*, *Psychrobacter sp.*, *Brevibacillus sp.*, *Anoxybacillus sp.*, *Luteimonas sp.* and *Geobacillus kaustophilus*. Há também a fitorremediação ou também chamada de *green* remediação ou remediação botânica, ou seja, através das plantas. Elas sequestram o poluente ambiental. Essa é uma atividade promissora, amiga da natureza, utiliza-se de tecnologia verde, onde os custos e gastos energéticos não são caros (SHIVANI et al., 2020). Essa tecnologia verde, depende, principalmente, do meio microbiano que rodeiam plantas, raízes e solo de determinado local. Plantas podem extrair nitratos, metais, fosfatos e até alguns componentes tóxicos e reduzir a concentração desses contaminantes no solo. Também removem e degradam substâncias como água e íon, em seus processos fisiológicos normais. Para que ocorra a fitorremediação, precisa existir a interação da planta, com raízes, microbiota, solo e com metal/poluente (SHIVANI et al., 2020). Em um estudo recente, em solos de mineração de ouro, contaminados com mercúrio, avaliou-se a capacidade de fito extração da *Jatropha curcas*. O estudo mostrou que a planta conseguiu acumular mercúrio em seus tecidos durante um período de quatro meses de exposição. Outra planta com potencial foi *Oxalis corniculata*, esta quando tratada com tiosulfato de sódio, teve aumento na remediação em solos contaminados com mercúrio. (SHIVANI et al., 2020). Um outro estudo feito com a planta *Azolla caroliniana* obteve 93% do mercúrio removido da água. Com a planta *Typha domingensis*, o resultado foi parecido, 96% de remoção.

Os fungos também podem ser usados, já que são conhecidos por tolerar e detoxificar metais pesados, através de vários métodos. Vários autores têm descrito a utilização de microrganismos imobilizados, como *Pleurotus sajor caju*,

Trametes versicolor e *Aspergillus niger*, no processo que inclui métodos como atividade de bioissorção, transporte e precipitação intra e extracelular. Esses fungos podem ser usados na adsorção do mercúrio. Estudos com biomassa de *A. niger* mostrou-se eficaz para remover tanto mercúrio inorgânico (Hg^{+2}) quanto metil mercúrio (CH_3Hg^+) soluções aquosas, como efluentes poluídos (SALDANHA, 2003).

3. Conclusão

Inúmeras pesquisas têm sido feitas a fim de determinar possíveis aplicações de biorremediação, muitas delas têm apresentado resultados promissores, possibilitando, além de descontaminação ambiental agregar valor ao composto gerado ou biorremediados. A capacidade remediativa de organismos aplicada em áreas contaminadas por metais pesados já foi constatada por inúmeros estudos sendo uma forma barata e muitas vezes mais eficiente. É possível perceber o grande nível de significância em reforçar e apresentar à comunidade os estudos relacionados ao monitoramento do problema causado por metais pesados acumulados tanto no solo, na atmosfera, em água e em seres humanos, para que a humanidade e os ecossistemas possam progredir de forma ideal.

4. Referências

AGUIAR, R. M.; GABRIEL, M. L. D. S. Remediação de áreas contaminadas por cromo hexavalente: relato sobre gerenciamento de projeto. **Journal of Innovation, Projects and Technologies**, v.2, N. 1. Jan/Dez. 2014. DOI: 10.5585/iptec.v2i1.15

ANDREAZZA, R.; BORTOLON, L.; PIENIZ, S. Uso da mamona (*Ricinus communis* L.) de alto rendimento bioenergético como potencial fotorremediador de solos contaminados por cobre. **Pedoesfera**. 23(5): 651-661 (2013) DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60057-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60057-0)

ASEMAN-BASHIZ, E.; et al. Bioremediation of the soils contaminated with cadmium and chromium, by the earthworm *Eisenia fetida*. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, V.37 – 2/2014 p.216-222. DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2014_2_216_222

BRASIL. Portaria Gabinete do Ministro/Ministério da Saúde (GM/MS) nº 888 de 4 de maio de 2021. Ministério da saúde, 2017. Acesso em: 11 de janeiro de 2022.
BRASIL. Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a

Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, 16 maio de 2011.

BRAUM, A. B.; TRENTIN, A. W. S.; VISENTIN, C.; THOMÉ, A. Biorremediação como alternativa de tratamento de solos contaminados com metais tóxicos. **Revista CIATEC – UPF**, v. 11 (2), p. 73-87, 2019.

CARABANTES, G.; LENA, A. *Contaminação do ambiente com arsênico e seus efeitos na saúde humana: uma revisão*. São Paulo, 2003. 124p. Disponível em: <Contaminação do ambiente com arsênico e seus efeitos na saúde humana: uma revisão... (usp.br)> Acesso em 10/01/2022.

CONICELLI, B. P. Biossorção de chumbo e mercúrio pelas linhagens selvagem e recombinante de *C. metallidurans* em meio aquoso. Dissertação de mestrado em ciências. IPEN. São Paulo, 2017. Disponível em: <2017ConicelliBiossorcao.pdf (usp.br) 2017ConicelliBiossorcao.pdf (usp.br)>

CUBA, R. M. F.; CINTRA, T. S.; PAIVA, D. C. C.; TERÁN, F. J. C. Influência do etanol como substrato na biorremediação de água contaminada com formulação comercial à base de glifosato. **Eng. Sanit. Ambient.** V. 24, n. 5 set/out (2019) 983-991. DOI:10.1590/S1413-41522019183574

DALTRO, R. R.; ANJOS, J. A. S. A.; RABELO GOMES, M. C.; Avaliação de metais pesados nos recursos hídricos do município de Boquira, no semiárido baiano – Brasil. São Paulo, UNESP, *Geociências*, v.39, n.1, p.139 – 152, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5016/geociencias.v39i1.14013>

DIAS, G. et al. Biorremediação de efluentes por meio da aplicação de microalgas – uma revisão. **Química Nova**, v.42, n.8, 891-899, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170393>

DUFFUS, J.H. Heavy metals - A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002. Disponível em <http://publications.iupac.org/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf>. Acesso em 20/12/2021.

EVI, K. et. al. Potential bioremediation of mercury-contaminated substrate using filamentous fungi isolated from forest soil. **Journal of Environmental Sciences**, 26(6), 1223–1231, 2014. DOI:10.1016/S1001-0742(13)60592-6.

FLORES, V.R.; et al. Quantificação de metais pesados em folhas de mandioca (*Manihot esculenta chantz*) como potencial indicadores de contaminação ambiental. **Revista Episteme Transversalis**, Volta Redonda-RJ, v.10, n.3, p. 96-108, 2019. Disponível em: <<http://revista.ugb.edu.br/ojs302/index.php/episteme/article/view/1687>>. Acesso em: 11 jan. 2022.

GONÇALVES JUNIOR, A.C.; PESSOA, A.C.S. Fitodisponibilidade de Cádmiu, Chumbo e Crômio, em soja cultivada em argilossolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agrária**, v.3, n.1-2, p.19-23, 2002. Disponível

em: <https://www.scielo.br/j/cagro/a/FYLbRKRmG4dk6Zv4bpN4Hfm/?lang=pt>
Acesso em 20/12/2021.

HELENA, L. P. I. Diagnóstico ambiental de solo contaminado por cromo de curtume em Motuca (SP) por métodos geofísicos. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Campus de Rio Claro, 2016. Disponível em:<Diagnóstico ambiental de solo contaminado por cromo de curtume em Motuca (SP) por métodos geofísicos (unesp.br)> Acesso em 03/12/2021.

JOSHI, G. et. al. Deep-sea mercury resistant bacteria from the Central Indian Ocean: A potential candidate for mercury bioremediation. **Marine Pollution Bulletin**, 169, 112549, 2021. DOI:10.1016/j.marpolbul.2021.112549.

LOZI, A. A. Toxicidade comparada dos metais pesados, arsênio, cádmio, chumbo, cromo e níquel, sobre parâmetros reprodutivos de camundongos machos adultos após exposição aguda. Departamento de biologia animal. Universidade Federal de Viçosa – MG. 2019. Disponível em:< TOXICIDADE COMPARADA DOS METAIS PESADOS, ARSÊNIO, CÁDMIO, CHUMBO, CROMO E NÍQUEL, SOBRE PARÂMETROS REPRODUTIVOS DE CAMUNDONGOS MACHOS ADULTOS APÓS EXPOSIÇÃO AGUDA (ufv.br)>.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental, micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos. São Paulo: **Produquímica**, 1994. 153p.

MONTEIRO TH, VANNUCCHI H. Funções plenamente conhecidas de nutrientes: magnésio, São Paulo: *ISLI Brasil-International Life Sciences Institute do Brasil* 2010, 20p.

NIES, D.H. Microbial heavy-metal resistance. **Applied Microbiology Biotechnology**, v.51. p.730-750, 1999.

RAMÍREZ, M. E.; VÉLEZ, Y. H.; RENDÓN, L.; ALZATE, E. Potential of microalgae in the bioremediation of water with chloride content. **Brazilian Journal of Biology**, 2018, v. 78, n. 3, pp. 472-476. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.169372>

RANI, L., SRIVASTAV, A. L., & KAUSHAL, J. Bioremediation: An effective approach of mercury removal from the aqueous solutions. **Chemosphere**, 280, 130654, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130654.

REBÊLO, A. G.; et al. Valores de referência da concentração de metais pesados em solos na Amazônia central. **Química Nova**, v. 42, n.5, 534-539, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170516>

REIS MAB, VELLOSO LA, REYES FG. Alterações do metabolismo da glicose na deficiência de magnésio. **Revista de Nutrição**15(3): 333-340, 2002.

ROMEIRO, S.; LAGÔA, A. M. M. A.; FURLANI, P. R.; ABREU, C. A.; PEREIRA, B. F. F. Absorção de chumbo e potencial de fitorremediação de *Canavalia*

ensiformes L. *Solos e Nutrição de Plantas*. **Bragantia** 66 (2), 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0006-87052007000200017>

ROYCHOWDHURY, A.; SARKAR, D.; DATTA, R. Removal of acidity and metals from acid mine drainage-impacted water using industrial byproducts. **Environmental Management**. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00267-018-1112-8>

SALDANHA, M. A. D. Seleção e utilização de fungos filamentosos livres e imobilizados para remoção de metais pesados. Tese (doutorado Microbiologia), Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/35507/1/utiliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20fungos%20filamentosos%20livres%20e%20imobilizados%20para%20a%20remo%C3%A7%C3%A3o%20de%20metais%20pesados.pdf>>. Acesso em: 12 jan, 2022.

SHIVANI, K. et. al. Recent developments in environmental mercury bioremediation and its toxicity: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 13(), 100283, 2020. DOI:10.1016/j.enmm.2020.100283

SOARES, A.; FLORES, A. C.; MENDONÇA, M. M.; BARCELOS, R. P.; BARONI, S. Fungi in the bioremediation of degraded areas. **Erq. Inst. Biol.** 78 (2). Apr-Jun 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/1808-1657v78p3412011>

SOUZA, J. S.; SANTOS, M. M.; SANTOS, B. N.; SANTOS, N. M. M.; PINTO, L. C. Agricultura em áreas industriais e contaminação por metais pesados: estratégia para redução deste impacto ambiental. **Revista Brasileira de Geografia Física**. v.14, n.01 (2021) 322-331. Disponível em: <<https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe>> Acesso em 03 jan, 2022.

VERKLEJI, J.A. The effects of heavy metals stress on higher plants and their use as bio monitors. In: *Markert B (ed) Plant as bioindicators: indicators of heavy metals in the terrestrial environment*. New York: VCH, p. 415–424.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** Campinas, 27(4): 779-785, out-dez, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000400017>

TAIZ L, ZEIGER E, MOLLER IM, MURPHY A. Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal. 6.ed., Porto Alegre: Artmed, 2017, 858f.

ZANIN, C. I. C. B.; FIGUEIREDO, F. C. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas por carvão ativado com vapor. **Química Nova** 32 (9), 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900015>

WEIHUA, P. et. al. Bioremediation of cadmium- and zinc-contaminated soil using *Rhodobacter sphaeroides*. **Chemosphere**, (), S0045653518300237, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.017>.

Autores

Bruna Francini Lupepsa, Fernanda Carolina Reis Bergamo, Nislaine Mafé

Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá. E-mail: bruflopepsa@hotmail.com, carol_fcrb22@yahoo.com.br, nismafenismafe@gmail.com.

CAPÍTULO 3

Biodegradação e biorremediação do petróleo e derivados

Anna Carla Ribeiro, Richard Henrique Siebra Bergamo

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c3>

Resumo

O petróleo é uma das maiores fontes de energia para as indústrias e essencial na vida cotidiana. A exploração desse composto em larga escala está sujeita a diversos acidentes que levam a contaminação dos ambientes. Para remoção ou degradação desses compostos do meio ambiente são utilizadas técnicas baseadas na inserção ou estimulação da atividade microbiana, essas técnicas constituem a biorremediação. A biorremediação é considerada não somente eficiente e versátil, principalmente ao ser comparada aos tratamentos físico-químicos de remoção de poluentes, devido principalmente ao seu baixo custo de manutenção e menor impacto ambiental. Deste modo, o intuito desse capítulo baseou-se em abordar brevemente as estratégias in situ e ex situ utilizadas para biorremediação de solos e águas contaminadas por compostos derivados de petróleo, das quais priorizamos: atenuação natural, biopilhas, bioventilação, biorreatores, “biosparging”, “landfarming” e fitorremediação. Principalmente, através das estratégias de bioaugmentação, bioestimulação e pelo emprego de biossurfactantes. Para isso, foram utilizados artigos indexados preferencialmente entre os anos de 2015 a 2021 sobre a temática, com o auxílio de pesquisas de anos anteriores para resgates conceituais.

Palavras-chaves: Biodegradação, biorremediação, biossurfactantes, hidrocarbonetos.

Abstract

Petroleum (or simply oil) is currently one of the major sources of energy for industries and essential for the daily human life. Exploration of this raw material on large scale is subject to various incidents that lead to environmental contamination. For degrading or removing the various resulting pollutants from the environment, techniques based on the insertion or stimulation of microbial activity can be used. To these techniques one applies the name bioremediation. The latter is considered more efficient and versatile, especially when compared to the physico-chemical procedures employed in the removal of pollutants and presents lower maintenance costs and lesser environmental impacts. The purpose of this chapter is to bring about a brief overview of the in situ and ex situ strategies used for bioremediation of soil and water contaminated by oil-derived pollutants. The following aspects will be examined: natural attenuation, biopile, bioventing, bioreactors, biosparging, landfarming and phytoremediation. The main strategies to be approached are: bioaugmentation, bio-stimulation and biosurfactation. For this purpose, we consulted indexed articles on the topic, published preferably between the years 2015 and 2021. Publications from previous years were used for rescuing conceptual ideas.

Key words: Biodegradation, bioremediation, biosurfactants, hydrocarbons.

1. Introdução

Na atualidade, o petróleo e seus derivados são considerados essenciais para sustentar o modelo econômico vigente, no qual o cotidiano é intensamente dependente dos produtos e subprodutos gerados a partir desse valioso composto. A crescente demanda energética causada pela industrialização é baseada, principalmente, na sua utilização para a produção de combustíveis, entretanto diversas matérias primas também são produzidas através do seu tratamento químico e darão origem à uma enorme diversidade de bens de consumo. Visto a forte tendência do crescimento populacional para um futuro breve, o consumo de tais produtos tende a aumentar, implicando em uma maior pressão econômica para sustentar tanto a extração quanto a exploração do petróleo (VARJANI; UPASANI, 2017).

O petróleo cru é uma mistura fluida composta majoritariamente por hidrocarbonetos, os quais diferem entre si devido ao número e tipos de ligação entre os carbonos e a presença de grupos funcionais. Tais compostos são quimicamente complexos: apresentam propriedades apolares e possuem uma ampla faixa de ponto ebulição e massa molecular relativa, o que permite a extração de diferentes matérias primas durante o processo de destilação fracionada (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018).

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, pois sua origem está associada à decomposição da matéria orgânica do subsolo durante longos períodos. Sua composição química pode ser bastante variável, a depender da geologia do local, mas em geral é constituído por cadeias de carbono e hidrogênio, chamados hidrocarbonetos, que podem ser lineares ou ramificadas, alifático saturado ou insaturado, alicíclico, aromático ou poli-aromático. Os compostos de hidrocarbonetos podem ser classificados em quatro categorias: alcanos (saturados), aromáticos, incluindo os grupos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e PAHs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), resinas (compostos que possuem nitrogênio, enxofre e oxigênio) e asfaltenos (moléculas complexas). A Figura 1 mostra as amplas aplicações do petróleo, bem como sua composição (HAZAI MEH; AHMED, 2021; OSSAI et al., 2019).



Figura 1. Composição do petróleo cru, seus subprodutos para a indústria e bens de consumo final para a sociedade moderna (OSSAI et al., 2019; VARJANI; UPASANI, 2017).

O processo de exploração do petróleo, produção, refinamento, transporte e armazenagem são operações suscetíveis a eventuais riscos para o meio circundante. A liberação desses compostos em ecossistemas aquáticos ou terrestres, de forma acidental ou através de efluentes sem o devido tratamento, tem sido considerada um dos maiores problemas ambientais dos últimos anos (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018; VARJANI; UPASANI, 2017).

Diversas pesquisas recentes têm detectado a presença desses compostos e seus subprodutos na natureza e demonstrado sua persistência a longo prazo e toxicidade para a saúde humana, animais e vegetação. Uma vez que estes compostos são libertados na natureza, todos os compartimentos ambientais tendem a ser expostos à poluição, através da adsorção nas partículas do solo, conseqüente transferência dos poluentes para os lençóis freáticos através da lixiviação e dissolução em água. Além disso, seu processo de volatilização para a atmosfera também deve ser levado em consideração. Desse modo, a poluição ambiental gerada pelos poluentes orgânicos persistentes (POPs) têm urgência de ser controlada através da abordagem de prevenção, mas também devem se apropriar de técnicas de remediação para a recuperação

de áreas degradadas, como os solos e as águas contaminadas. Por exemplo, hidrocarbonetos com estruturas moleculares semelhantes são agrupados em classes e sua quantificação é um importante indicador de poluição ambiental, sendo estes: grupo BTEX, (PAHs e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010; OSSAI et al., 2019; YUNIATI, 2018).

O objetivo deste capítulo é, portanto, abordar brevemente as estratégias *in situ* e *ex situ* utilizadas para biorremediação de solos e águas contaminadas por compostos derivados de petróleo, das quais priorizamos: atenuação natural, biopilhas, bioventilação, biorreatores, “biosparging”, “landfarming” e fitorremediação. Principalmente, através das estratégias de bioaugmentação, bioestimulação e pelo emprego de biosurfactantes.

2. Materiais e Métodos

A pesquisa de revisão bibliográfica foi realizada com a busca de periódicos em bases de dados online, sendo elas: Google Acadêmico, ScienceDirect, Scielo e Periódicos da Capes. Foram utilizados descritores em português (biorremediação, águas contaminadas, hidrocarbonetos e biosurfactantes) e inglês (bioremediation, contaminated water, hydrocarbons and biosurfactants). Os artigos priorizados foram os indexados entre os anos 2015 a 2021, no entanto, para resgates conceituais foram utilizados artigos de anos anteriores.

3. Biodegradação e Biorremediação

Para o desenvolvimento de técnicas pragmáticas e eficientes de remediação de áreas contaminadas por compostos derivados do petróleo, a caracterização das propriedades químicas dos poluentes é extremamente necessária para avaliar sua forma de distribuição, transporte e destino ambiental, bem como seu comportamento tóxico a curto e a longo prazo. Além disso, os mecanismos bioquímicos que envolvem a degradação do poluente são uma grande chave para a otimização do processo (OSSAI et al., 2019).

Em geral, a transformação e mineralização dos compostos de petróleo na natureza são regidas tanto por processos abióticos, como reações de hidrólise, redução oxidativa ou fotoquímicas; quanto por processos bióticos, o qual envolvem a atuação de microrganismos que utilizam tais compostos como fontes

de carbono e energia, para dar continuidade às suas reações metabólicas de sobrevivência e assim os degradam totalmente ou os transformam em subprodutos com menor toxicidade. Nesse último caso, a presença ou não de oxigênio no meio é um importante parâmetro para selecionar os microrganismos que atuarão nesse processo, visto que eles podem ser classificados como aeróbios, anaeróbios ou facultativos (NAEEM; QAZI, 2020; OSSAI et al., 2019).

Atualmente, existem diferentes metodologias de biorremediação de solos e de águas contaminadas por hidrocarbonetos, que podem ser aplicadas no local (*in situ*) ou fora dele (*ex situ*), como mostra a figura 2. A tomada de decisão em relação a escolha da melhor tecnologia para ser utilizada é governada por razões de viabilidade econômica, onde é avaliado o tempo total necessário para a degradação ou remoção completa do poluente em comparação com o custo total da operação (ANDRADE, AUGUSTO; JARDIM, 2010; YUNIATI, 2018).

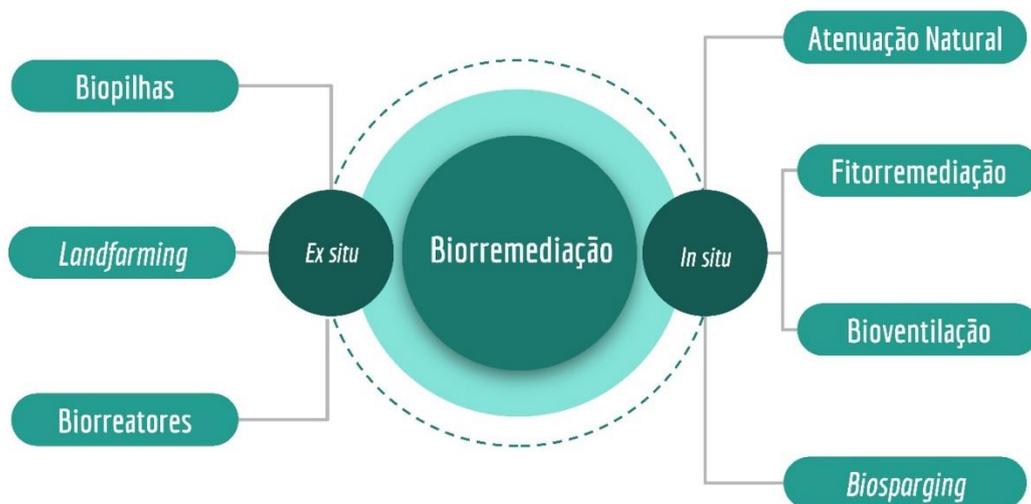


Figura 2. Estratégias de remediação mais utilizadas, tanto *in situ* como *ex situ*.
Fonte: RIZZO et al., 2006.

Para o sucesso desta técnica, quatro condições devem ser alcançadas. Primeiramente, o contaminante deve fazer parte da fonte primária de carbono, transformando-os em CO₂, CH₄, H₂O e ácidos graxos para os microrganismos, atuando como doador de elétrons; na segunda condição, o receptor de elétrons deve apresentar disponibilidade para a extração da energia, sendo o oxigênio em condições aeróbias e nitrato ou sulfato em condições anaeróbias; a terceira

condição ressalta a essencialidade de que macro e micronutrientes estejam disponíveis, como carbono, nitrogênio e fósforo, idealmente na proporção 100:10:1, respectivamente. Por fim, essas condições devem ser mantidas dentro dos parâmetros ideais para que não sejam inibitórias para a microbiota indígena do local (GLICK, 2003; COLLINS, 2007).

As vias de degradação bacteriana de hidrocarbonetos aromáticos são divididas em 3 etapas conforme a disponibilidade de oxigênio no meio (Figura 3). Na via anaeróbia o oxigênio atua tanto como acceptor de elétrons quanto reagente de ativação. No entanto, grande parte dos ambientes contaminados apresentam uma porcentagem reduzida de oxigênio disponível (anóxicos), deste modo o processo de degradação ocorre através de microrganismos anaeróbios estritos ou facultativos (WETLER-TONINI et al, 2010).

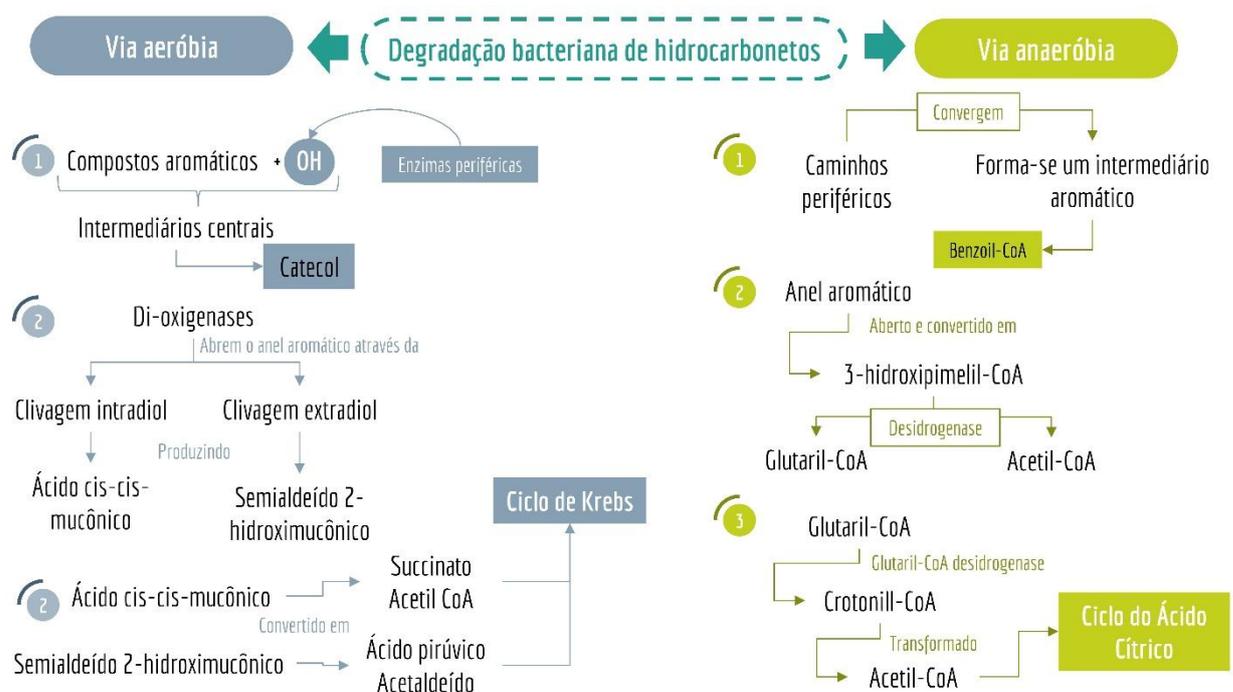


Figura 3. Vias bioquímicas (aeróbias e anaeróbias) de degradação dos compostos derivados de petróleo. Adaptado de WETLER-TONINI et al. (2010).

Quando o consórcio de microrganismos naturais, consideradas espécies indígenas, são os principais agentes atuantes, o processo é chamado de “biorremediação intrínseca”, pois não contempla nenhuma técnica artificial que busque otimizar o processo de degradação. Entretanto, outras estratégias têm

sido utilizadas quando o nível do contaminante excede a capacidade máxima de assimilação dos microrganismos nativos, como é o caso da utilização de microrganismos exógenos e/ou geneticamente modificados associados com a combinação de duas ou mais técnicas que contribuem com a eficiência do processo (KUMAR; GOPAL, 2015; POHREN, 2015). O processo de bioprospecção nos diversos biomas do país almejando a busca por microrganismos com potencial remediador é essencial, principalmente nos ecossistemas mais afetados com contaminação por petróleo oriundo da intensa e crescente exploração petrolífera marinha, como o manguezal (DORTA et al., 2020).

Dentre os gêneros de bactérias utilizadas na degradação de compostos provenientes do petróleo destacam-se: *Acidovorans*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Aeromonas*, *Bacillus*, *Comomonas*, *Corynebacterium*, *Cycloclasticus*, *Flavobacterium*, *Gordonia*, *Microbacterium*, *Moraxella*, *Mycobacterium*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Paracoccus*, *Pasteurella*, *Polaromonas*, *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Sphingomonas*, *Stenotrophomonas*, *Streptomyces* e *Vibrio* (WETLER-TONINI et al., 2010).

Atualmente, a biorremediação tem se destacado principalmente por seu baixo custo de operação e manutenção, visto haver uma tendência natural do ecossistema em se autorregular e da existência de diversos microrganismos com habilidades para metabolizar os compostos derivados de hidrocarbonetos. Nesse âmbito, o desenvolvimento de técnicas moleculares (abordagens baseadas em PCR, amplificação do DNA ribossomal) vêm contribuindo fortemente para a descoberta e manipulação de microrganismos específicos que expressam a capacidade de degradação dos poluentes derivados de petróleo (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018; KUMAR; YADAV, 2018; VARJANI; UPASANI, 2017; YUNIATI, 2018).

Diversos fatores influenciam a taxa de degradação dos contaminantes no solo e na água através da biorremediação, dentre os quais: a temperatura, quantidade de matéria orgânica, disponibilidade de oxigênio, pH do meio, disponibilidade de nutrientes, concentração dos hidrocarbonetos, salinidade (no caso de contaminação marinha) e porosidade (no caso de contaminação do solo). A quantificação da produção de CO₂ (respirometria) é uma das técnicas utilizadas para avaliar a eficiência do processo de biodegradação, pois sua

variação ao longo do tempo indica a que velocidade os microrganismos estão assimilando os compostos contaminantes do meio (HAZAI MEH; AHMED, 2021; LEAL et al., 2018; LIU, et al. 2018; YUNIATI, 2018).

Além disso, deve-se ter em consideração as propriedades físico-químicas de afinidade das células bacterianas para com os compostos derivados de hidrocarbonetos. A quimiotaxia é um fenômeno que auxilia na eficiência do processo de degradação do contaminante, visto que os microrganismos degradadores possuem uma tendência de migração em direção a um gradiente nutricional, através de seu sistema sensorial. Ainda a esse respeito, a biorremediação acontece primeiramente através de mecanismos de adsorção dos contaminantes aos grupos funcionais das superfícies das células bacterianas, seguida de absorção desses compostos para o interior da célula a fim de serem metabolizados (HAZAI MEH; AHMED, 2021; POHREN, 2015).

4. Estratégias utilizadas para otimizar a biorremediação

A bioaugmentação e a bioestimulação são estratégias aplicadas para o aumento da eficácia dos processos de remediação quando: (1) a concentração do poluente é extremamente elevada no meio; (2) a capacidade máxima de degradação do consórcio de microrganismos atuantes já tenha sido atingida. Essas abordagens podem ser utilizadas de forma isolada ou em conjunto (LIU et al., 2018; POHREN, 2015).

4.1. Bioaugmentação

O principal objetivo dessa estratégia é o aumento significativo da população microbiana específica através de atividades catabólicas já conhecidas na degradação de hidrocarbonetos, visando o aumento da sua taxa de decomposição. Esses microrganismos podem ser nativos, exógenos ou ainda geneticamente modificados, entretanto, alguns estudos ainda *in vitro*, sublinham a necessidade de aprofundar os conhecimentos sobre os efeitos ambientais que essa introdução pode promover, tanto no que se refere à sua adaptação quanto em termos de competição com as espécies, pois pode haver um desequilíbrio no ecossistema (KUMAR; YADAV, 2018; OSSAI et al., 2019).

No ambiente marinho, por exemplo, é recomendado a introdução de espécies que já tenham sido cultivadas em águas ou sedimentos marinhos

contaminados, devido ao seu grau de adaptação às condições extremas do ambiente. A imobilização das células microbianas em superfícies sólidas também é um recurso muito utilizado para remediação das águas marinhas, pois dessa forma evita-se a diluição e dispersão dos agentes degradadores em mar aberto, o que certamente afetaria a eficiência do processo (HAZAIMEH; AHMED, 2021).

Algumas espécies que têm sido utilizadas com efetividade na biorremediação de águas e solos são: *Enterobacter*, *Yersinia*, *Acinetobacter*, *Escherichia*, *Bacillus*, *Alcaligenes*, *Proteus*, *Flavobacterium*, *Staphylococcus* e *Pseudomonas* (AHMED; FAKHRUDDIN, 2018).

4.2. Bioestimulação

A técnica de bioestímulo, por sua vez, tem como premissa o favorecimento das condições ambientais e nutricionais do meio, de forma a promover o aumento da comunidade microbiana nativa do local (OSSAI et al., 2019).

Os principais parâmetros monitorados na técnica de bioestímulo correspondem a manutenção: do nível adequado de nutrientes orgânicos e inorgânicos (nitrogênio, fósforo e potássio), das condições de aeração através da adição de agentes oxidantes ou por técnica de aragem, da taxa de umidade que deve estar situada entre 50-80% e do pH do solo deve ser mantido preferencialmente na faixa da neutralidade (RIZZO et al., 2006).

5. Técnicas de Biorremediação *ex situ*

5.1. Landfarming

O “landfarming” consiste em uma estratégia de baixo custo de remediação de um solo contaminado. O material contaminado é misturado ao solo através do processo de aração, este realizado constantemente, permitindo que a degradação do contaminante ocorra de forma natural por meio da população microbiana nativa. Esses microrganismos degradam os contaminantes transformando-os em CO₂ e água. Deste modo, a repetitiva “mistura” do material contaminante com o solo associada à adição de fertilizantes, promove um aumento da população de microrganismos e, conseqüentemente, uma maior eficácia no processo de degradação. No entanto, trata-se de um processo lento,

podendo levar mais de um ano para ser concluída, devido à instabilidade de parâmetros climáticos (umidade, temperatura, pH do solo), além disso alguns resíduos podem permanecer no solo (COLLINS, 2007; MAHDI et al., 2017; WETLER-TONINI et al., 2010).

A concentração de hidrocarbonetos derivados do petróleo no solo é reduzida através da associação dessa técnica com a biodegradação bacteriana. Nesse contexto, uma fina camada superior do solo é escavada e matéria orgânica (comumente de origem vegetal) é adicionada, estimulando a atividade da microbiota (MAILA; CLOETE, 2004; WANG et al., 2016). Para uma melhor eficácia dessa técnica, é aconselhável associá-la a outras metodologias, como a bioaugmentação. Essa associação permite um alto índice de remoção de hidrocarbonetos do solo contaminado (GUARINO et al., 2017).

5.2. Biopilhas

As biopilhas ou biocélulas correspondem ao método de remediação *ex situ* onde solos contaminados escavados são associados a fertilizantes e empilhados em pilhas de compostagem. Essas pilhas aeradas permitem a estimulação da microbiota indígena aeróbia com o intuito de aprimorar a remediação através da degradação dos hidrocarbonetos. Além disso, para que os contaminantes não se lixiviem para o solo não contaminado, mantas impermeáveis são dispostas sobre as pilhas. A principal vantagem desta técnica ao ser comparada com as demais *in situ* é a facilidade no controle das condições ambientais, como: umidade, temperatura e pH. (SANTOS et al., 2007; MAHDI et al., 2017). Tanto as biopilhas como a compostagem, são técnicas que apresentam as mesmas características, no entanto diferem-se quanto às suas aplicações. Enquanto as biopilhas visam degradar os contaminantes com o intuito de reduzir a sua toxicidade, na compostagem o foco principal é a conversão de resíduos orgânicos em húmus e outros produtos não danosos ao meio ambiente (sais minerais, água e dióxido de carbono). No entanto, a disposição física do solo em leiras ou pilhas é comum para as duas técnicas (CAVALCANTE, 2018). A remediação do solo através de biopilhas é semelhante ao landfarming, no entanto, distinguem-se principalmente pela aeração que, no caso das biopilhas é inserida ou injetada (SANTOS et al., 2008).

O processo de metabolização do contaminante pelas bactérias durante a biodegradação produz calor, esse calor é mantido nas biopilhas e age no composto contaminante interferindo na sua permeabilidade e capacidade de retenção de água (BURNS et al., 2020; MAHDI et al., 2017). Deste modo, as biopilhas podem ser empregadas com o intuito de reduzir a toxicidade dos subprodutos do petróleo em contaminações, Cavalcante (2018) ressalta, partindo de análises ecotoxicológicas, que o solo tratado por meio desta técnica pode ser utilizado novamente de forma segura.

As principais vantagens desta técnica são: o curto período de tempo de tratamento dos hidrocarbonetos, área de implantação reduzida (ao compará-la com a área necessária para o landfarming) e fácil elaboração/implantação do projeto. No entanto, ao aplicá-la em ambientes cuja contaminação dispõe-se em altas concentrações de hidrocarbonetos (>50.000 ppm) sua eficácia pode ser comprometida. Além disso, altas concentrações de metais pesados podem interferir no metabolismo microbiano, reduzindo sua capacidade de degradação (SANTOS et al., 2008).

5.3. Biorreatores

Os biorreatores são compartimentos (recipientes) nos quais, através de diversas reações biológicas, um determinado material é convertido em um produto desejado. Esses compartimentos garantem estabilidade e condições ideais para a biorremediação como: controle do pH, temperatura, agitação, aeração, composição do substrato e inóculo (SHARMA, 2020). O solo contaminado é inserido no recipiente com água e agitado mecanicamente até que haja formação de partículas suspensas, favorecendo a atuação dos microrganismos produzindo um meio mais adequado para a degradação. Embora rápida e eficaz, deve-se ressaltar que essa técnica apresenta limitações físicas, visto que é tratado apenas a quantia de substrato que o reator comporta. Conforme a toxicidade do contaminante, em muitos casos é necessário realizar um tratamento prévio do substrato antes de inseri-lo no biorreator, o que aumenta os custos dessa técnica e pode inviabilizar sua aplicação (WETLER-TONINI et al., 2010).

Biorreatores costumam ser utilizados para avaliar a eficácia dos processos de degradação de hidrocarbonetos em condições adversas, como em

ambientes com alto teor salínico. Akbari et al. (2021) observaram em testes realizados em biorreatores que, condições salinas podem atuar como pressões seletivas de espécies bacterianas degradadoras de hidrocarbonetos, o que propicia condições adequadas para estratégias de bioestimulação.

6. Técnicas de Biorremediação *in situ*

6.1. Atenuação natural

O processo de atenuação natural ou atenuação natural monitorada (ANM) consiste no monitoramento da redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes no local contaminado sem que haja interferência antrópica. Essa técnica apresenta diversas outras nomenclaturas como: bioatenuação, biorremediação intrínseca e remediação natural. (SANTOS et al., 2008). A identificação da degradação de hidrocarbonetos de uma área através da atenuação natural pode ser verificada através da análise de variação espacial e temporal dos lençóis freáticos e do solo. Embora viável e segura, para que o solo atinja o desejado nível de descontaminação através da atenuação natural, maiores períodos são demandados, principalmente ao compararmos a ANM com técnicas que contam com interferência humana (LV et al., 2018).

6.2. Bioventilação e Biosparging

O tratamento de uma área por meio da bioventilação ocorre com o estímulo do fluxo de ar no solo associado à adição de nutrientes. Essa oxigenação controlada estimula a degradação do contaminante pela microbiota aeróbia ao mesmo tempo que minimiza a dispersão e a volatilização dos compostos na atmosfera. Essa técnica é empregada na porção superior do solo, chamada de zona não-saturada ou zona de aeração. Essa camada apresenta interstícios preenchidos parcialmente por ar e água (COELHO, 2011; MAHDI et al., 2017; MOSCO; SYTNER, 2017). A bioventilação costuma ser utilizada associada a biorreatores e seus índices de degradação de hidrocarbonetos são elevados aos serem comparados com os de atenuação natural, especialmente por estimular a atividade bacteriana e a sorção (XIAO; ZYTNER, 2019).

Assim como a técnica de bioventilação, o *biosparging* é aplicado *in situ* e promove a inserção de fluxos de ar para estimular a atividade microbiana. Contudo, no *biosparging* o ar é inserido na zona saturada do solo, abaixo do

nível freático no aquífero contaminado, esse processo faz com que os poluentes voláteis presentes nessa porção do solo se movam para a zona não-saturada (SANTOS et al., 2008; MAHDI et al., 2017). Os interstícios da zona saturada, ao contrário da zona não-saturada, são inteiramente preenchidos com água submetida a pressão hidrostática (COELHO, 2011).

Essas técnicas, assim como as outras, apresentam certos fatores que podem agir como limitações para o seu emprego efetivo. Dos quais destacam-se, a permeabilidade na zona não saturada a moléculas gasosas, permeabilidade do aquífero, fluxo de água, volatilidade e solubilidade do contaminante (SANTOS et al., 2008). Outra desvantagem de ambas as técnicas é que elas são eficazes principalmente em profundas camadas do solo poluído, nas camadas superficiais são aplicadas as técnicas de fitorremediação, que envolvem: fitoextração, rizofiltração e rizodegradação (degradação do contaminante na porção radicular) (ESLAMI; JOODAT, 2018).

6.3. Fitorremediação

A fitorremediação é uma forma de tratamento alternativo para extração, degradação, contenção ou imobilização de poluentes/contaminantes em ambientes contaminados (terrestre ou aquático). Os contaminantes podem variar desde metais pesados e substâncias inorgânicas, até substâncias orgânicas derivadas do petróleo. No Brasil, diversos estudos vêm sendo realizados para tratamento de solos contaminados com herbicidas através dessa estratégia (MADALÃO et al., 2012; GALON et al., 2017; FERREIRA et al., 2021; VASCONCELO et al., 2020).

Metais pesados e compostos inorgânicos são remediados pelas plantas através dos mecanismos de fitoextração, rizofiltração, fitoestabilização ou fitovolatilização. Os contaminantes podem ser removidos do solo através da absorção pelas raízes e órgãos vegetativos aéreos e incorporados nas células (fitoextração), absorvidos e acumulados nos tecidos radiculares (rizofiltração), estabilizados e dissipados no ambiente (fitoestabilização) ou, em caso de compostos voláteis, liberados na atmosfera após absorção, principalmente contaminantes que apresentem em sua composição mercúrio (Hg) ou arsênico (As) (fitovolatilização/fitoevaporação). A fitorremediação de compostos orgânicos ocorre por meio da fitoestabilização, associada aos processos de

fitoestimulação e fitotransformação. A fitotransformação é descrita como a absorção dos contaminantes orgânicos pelas plantas, seguida de sua degradação; enquanto a fitoestimulação ocorre através da estimulação da atividade da microbiota na rizosfera (local do solo onde estão dispostas as raízes e os microrganismos). Usualmente, as plantas que apresentam potencial para degradar moléculas orgânicas na rizosfera apresentam longas raízes fibrosas, o que promove um aumento na superfície de contato, como é o caso das gramíneas (GLICK, 2003; MARTINS et al., 2014; STELIGA; KLUK, 2020).

A efetividade dessa técnica depende de diversos fatores, dentre eles: o tipo e as propriedades do contaminante, o espécime vegetal e as condições ambientais, dentre as quais prevalece o tipo e o tamanho da população de microrganismos presentes na rizosfera. Antes de aplicar a fitorremediação em um local contaminado, é preciso averiguar se ele é viável para o crescimento de vegetais, mas não somente isso, é necessário selecionar quais vegetais possuem a capacidade de tolerar o contaminante, no caso os hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH). Dependendo do índice de fitotoxicidade do TPH para os vegetais, é necessário retirar anteriormente a camada de compostos voláteis através de “*air spaging*”, essa técnica induz a volatilização do contaminante através da aeração mecânica do solo (COLLINS, 2007; STELIGA; KLUK, 2020).

Em ambientes aquáticos a remediação é promovida através das macrófitas. Macrófitas são plantas encontradas em brejos e outros ambientes aquáticos, que possuem a capacidade de tolerar e remover poluentes através das raízes ou folhas submersas, podendo acumular 100.000 vezes a quantidade de metais pesados presentes na água (em comparação com a sua biomassa). Para que uma espécie de macrófita seja utilizada nessa estratégia de maneira economicamente viável alguns critérios devem ser atingidos, dos quais: (1) as espécies devem apresentar crescimento rápido, ter alta biomassa, apresentar sistemas radiculares extensos; (2) ser fácil de manusear e podar; (3) tolerar determinadas concentrações de metais-traço nas porções vegetais que serão retiradas. Algumas das espécies que apresentam alta eficácia na extração de metais pesados são *Pistia stratiotes* L., *Eichronia crassipes*, *Azolla pinata* e *Spirodela polyrrhiza* (MIRETZKY, 2004; YANG et al., 2005; MUTHUSARAVANAN et al., 2018).

7. Derramamento de óleo em ambientes aquáticos a aplicação de biossurfactantes

Em ambientes aquáticos, a contaminação por petróleo bruto costuma ser resultado de falhas nos processos de produção, exploração ou transporte deste material. O derramamento ocorre principalmente nas etapas de carregamento e descarregamento do petróleo. Os hidrocarbonetos entram em contato com a água formando as manchas de óleo, que se não forem contidas, alastram-se pelo litoral, recobrando o corpo de mamíferos marinhos, peixes e aves. Com as penas cobertas de óleo, as aves perdem a habilidade de voar e buscar alimento. Além disso, tornam-se vulneráveis a predação ou morte por intoxicação (SAYED et al., 2021).

A principal dificuldade de aplicação da biorremediação em ambientes aquáticos não se restringe ao processo propriamente dito, mas especialmente a escassez de informações a respeito do momento certo de utilização desta técnica. Principalmente quando analisamos contaminações marinhas. Para que esse óleo, proveniente de derramamentos, seja tratado corretamente ele deve ser primeiramente retirado através de tratamentos físico/químicos, o resto do contaminante que ainda perdurou na área após o tratamento será degradado através da biorremediação. Dentre as técnicas físicas mais eficazes para a retirada das manchas de óleo são, a queima desse óleo *in situ* ainda é a mais utilizada, com eficácia de até 98%. No entanto, embora eficaz, essa técnica promove poluição do ar e interfere no ecossistema (SAYED et al., 2021).

Os danos provenientes de acidentes com derramamento de petróleo podem ser irreversíveis se não forem monitorados e tratados adequadamente. Novas tecnologias impulsionam a utilização de biossurfactantes para degradar o petróleo, visto que apresentam a capacidade de aumentar a interação superficial e acelerar o processo de degradação mediada por microrganismos. Os biossurfactantes, ou “surfactantes verdes”, são compostos produzidos por microrganismos que reduzem o impacto dos contaminantes. Esses compostos são biodegradáveis, atóxicos e não se acumulam no meio ambiente (MARCHUT-MIKOLAJCZYK et al., 2018). Quando esses compostos são produzidos sinteticamente, recebem o nome de surfactantes (detergentes e sabões). Dentre as diversas vantagens na aplicação desses compostos (Figura 4), os biossurfactantes destacam-se por atuar como mediadores, aumentando a área

superficial das gotas de óleo, permitindo que mais bactérias tenham acesso ao substrato contaminado, intensificando o processo de degradação. Esses compostos de origem microbiana além de apresentar baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, como dito anteriormente, podem atuar em ambientes com condições inóspitas, onde a temperatura, a salinidade e o pH são inadequados para outros agentes (LIDUINO et al., 2018).

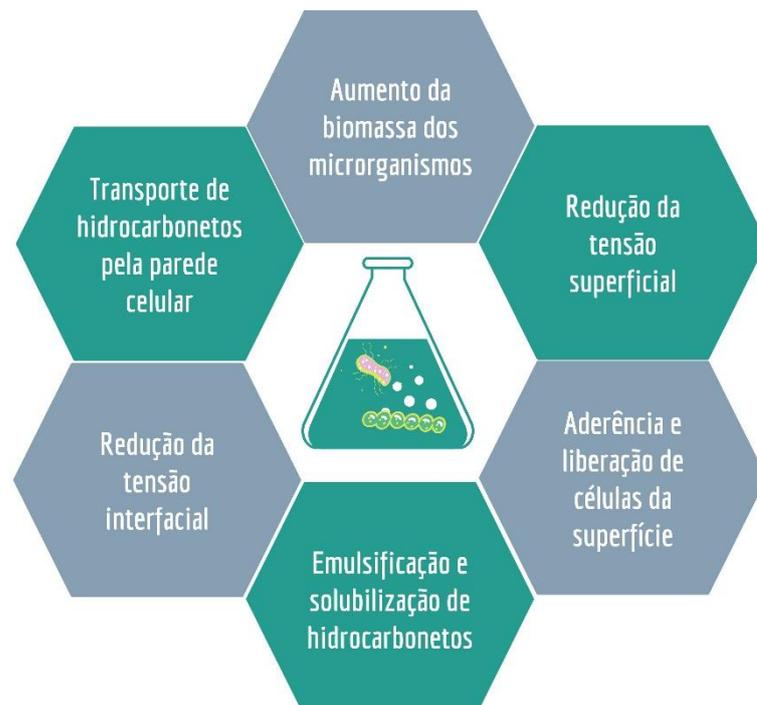


Figura 4. Vantagens da utilização de biossurfactantes. Adaptado de LIMA, (2018).

Dentre os biossurfactantes disponíveis no mercado, os mais promissores são os ramnolipídios, produzidos principalmente a partir de *Pseudomonas sp.* Esses glicolipídeos anfipáticos de origem bacteriana são formados por uma ou duas moléculas de ramnose seguidas de uma cauda hidrofóbica. A porção hidrofílica pode ser iônica, não iônica ou anfotérica (FERREIRA, 2017; SANTOS, 2019). Os ramnolipídeos recebem destaque pela sua atividade emulsificante tensoativa (diminui a tensão superficial de líquidos) e solubilizante (LIDUINO et al., 2018). A eficácia dos ramnolipídeos oriundos da *P. aeruginosa* como agentes remediadores foi evidenciada nos estudos de Patowary et al. (2018), nos testes

realizados os autores observaram que essa molécula degradou de 60 a 80% de hidrocarbonetos aromáticos.

Diversos resíduos (compostos por hidrocarbonetos) provenientes da agroindústria servem de substrato nutritivo para o crescimento da população de organismos, em especial os produtores biossurfactantes (SAYED et al., 2021). No entanto, o cultivo desses microrganismos de interesse biorremediador pode ser realizado em substratos alternativos, como: soro de leite, melão e resíduos de destilaria (LIMA, 2018).

Deste modo, a biorremediação torna-se o principal mecanismo de degradação do petróleo e seus subprodutos em ambientes contaminados. Por meio do qual, o contaminante pode ser removido, degradado ou transformado no ambiente com a mediação de microrganismos. Para que esse processo seja realizado corretamente e de forma eficaz, é necessário previamente analisar, entender e ponderar os diversos fatores que compõem o caso específico antes que seja escolhida a metodologia mais adequada para o tratamento do local.

8. Agradecimentos

Os autores agradecem em especial a Universidade Estadual de Maringá, ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Ambiental (PBA - UEM) e a CAPES pelo auxílio financeiro.

9. Referências

AHMED, Fowzia; FAKHRUDDIN, Anm. A review on environmental contamination of petroleum hydrocarbons and its biodegradation. **International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources**, v. 11, n. 3, p. 1-7, 2018. <https://doi.org/10.19080/IJESNR.2018.11.555811>

AKBARI, Ali; DAVID, Carolyn; RAHIM, Arshath Abdul; GHOSHAL, Subhasis. Salt selected for hydrocarbon-degrading bacteria and enhanced hydrocarbon biodegradation in slurry bioreactors. **Water Research**, v. 202, p. 117424, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117424>

ANDRADE, Juliano D. A.; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**, v. 35, p. 17-43, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000300002>

BURNS, K. A.; CODI, S.; DUKE, N. C. Gladstone, Australia field studies: weathering and degradation of hydrocarbons in oiled mangrove and salt marsh

sediments with and without the application of an experimental bioremediation protocol. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 7-12, p. 392-402, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00094-1)

CAVALCANTE, Laedson E. **Aplicação da adsorção utilizando casca da palma forrageira (*Opuntia ficus*) como adsorvente na descontaminação de corpos d'água e da técnica de biopilhas para o solo, contaminados com gasolina**. 2018. Monografia. Sumé: Universidade Federal de Campina Grande; 2018.

COELHO, Victor H. R. **Monitoramento e análise da variação do nível d'água para estimativa de recarga do aquífero livre da bacia do Rio Gramame**. 2011. Dissertação de Mestrado. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba; 2011.

COLLINS, Chris David. Implementing phytoremediation of petroleum hydrocarbons. In: **Phytoremediation**. Humana Press, 2007. p. 99-108. <https://doi.org/10.1007/978-1-59745> Cristina etuthiuron and vinasse. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 1380, 2021. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2>

DORTA, Dulcimê Gonçalves; GOMES, Raylane Pereira; VIEIRA, Matheus Maitan; VIEIRA, José Daniel Gonçalves. Bactéria isoladas de sedimento do manguezal com potencial de biorremediação de contaminações causadas por produtos derivados de petróleo. **Enciclopédia Biosfera**, v. 17, n. 34, p. 67-82, 2020. http://dx.doi.org/10.18677/EnciBio_2020D6

ESLAMI, Ebrahim; JOODAT, Seyedeh Hanie Seyed. Bioremediation of oil and heavy metal contaminated soil in construction sites: a case study of using bioventing-biosparging and phytoextraction techniques. **arXiv preprint arXiv:1806.03717**, 2018. Paper ID: <https://arxiv.org/abs/1806.03717>

FERREIRA, L. Cristina *et al.* Green manure species for phytoremediation of soil with tebuthiuron and vinasse. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 1380, 2021. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.613642>

FERREIRA, Larysse Caixeta. **Potencial do uso de biossurfactantes no tratamento de água contaminada com metais tóxicos pelo método de extração de fases**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2017. 99 f. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1130>

GALON, Leandro *et al.* Fitorremediação de solo contaminado com herbicidas inibidores de FSII e de ALS. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 16, n. 4, p. 307-324, 2017. <https://doi.org/10.7824/rbh.v16i4.586>

GLICK, Bernard R. Phytoremediation: synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment. **Biotechnology advances**, v. 21, n. 5, p. 383-393, 2003. <https://doi.org/10.1016/S0734>

GUARINO, Carmine; SPADA, Valentina; SCIARRILLO, Rosaria. Assessment of three approaches of bioremediation (Natural Attenuation, Landfarming and Bioagumentation e Assisted Landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil. **Chemosphere**, v. 170, p. 10-16, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.165>

HAZAIMAH, Mohammad D.; AHMED, Enas S. Bioremediation perspectives and progress in petroleum pollution in the marine environment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 39, p. 54238-54259, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15598-4>

KUMAR, Baduru L.; GOPAL, D. V. R. Sai. Effective role of indigenous microorganisms for sustainable environment. **3 Biotech**, v. 5, n. 6, p. 867-876, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13205-015-0293-6>

KUMAR, Rajeev; YADAV, Pooja. Novel and cost-effective technologies for hydrocarbon bioremediation. In: **Microbial Action on Hydrocarbons**. Springer, Singapore, 2018. p. 543-565. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1840-5_22

LEAL, Aline J. *et al.* Microbial inoculants development for bioremediation of gasoline and diesel contaminated soil. **Open Access Library Journal**, v. 5, n. 4, p. 1-17, 2018. <https://doi.org/10.4236/oalib.1104449>

LIDUINO, VITOR S. *et al.* Biosurfactant-assisted phytoremediation of multi-contaminated industrial soil using sunflower (*Helianthus annuus* L.), **Journal of Environmental Science and Health**, v. 53, n. 7, p. 609–616, 2018. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1429726>

LIMA, Rosicleia Pereira de. **Produção de Biossurfactantes por bactérias degradadoras de petróleo isoladas de isópteros da Floresta Amazônica no município de Coari**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. 91 f. 2018.

LIU, Qingmei *et al.* Bioremediation of petroleum-contaminated soil using aged refuse from landfills. **Waste Management**, v. 77, p. 576-585, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.010>

LV, Hang; SU, Xiaosi; WANG, Yan; DAI, Zhenxue; LIU, Mingyao. Effectiveness and mechanism of natural attenuation at a petroleumhydrocarbon contaminated site. **Chemosphere**, v. 206, p. 293-301, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.171>

MADALÃO, J. Carlos *et al.* Uso de leguminosas na fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, p. 390-396, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1983-40632012000400001>

MAHDI, A. M. El; AZIZ, H. Abdul; EQAB, E. Sanoosi. Review on innovative techniques in oil sludge bioremediation. **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, v. 1982, n. 1, p. 040026, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.5005706>

MAILA, Mphokgo P.; CLOETE, Thomas E. Bioremediation of petroleum hydrocarbons through landfarming: Are simplicity and cost-effectiveness the only advantages?. **Reviews in Environmental science and bio/Technology**, v. 3, n. 4, p. 349-360, 2004. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-6653-z>

MARCHUT-MIKOLAJCZYK, Olga *et al.* Biosurfactant production and hydrocarbon degradation activity of endophytic bacteria isolated from *Chelidonium majus* L. *Microbial Cell Factories*, v. 17, n. 1, p. 1-9, 2018. <https://doi.org/10.1186/s12934-018-1017-5>

MARTINS, Cristiane D. C. *et al.* Phytoremediation of soil multi-contaminated with hydrocarbons and heavy metals using sunflowers. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 14, n. 5, p. 1-6, 2014. Paper ID:144305-7171-IJET-IJENS

MIRETZKY, Patricia; SARALEGUI, Andrea; CIRELLI, A. Fernández. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). **Chemosphere**, v. 57, n. 8, p. 997-1005, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.024>

MOSCO, Michael J.; ZYTNER, Richard G. Large-scale bioventing degradation rates of petroleum hydrocarbons and determination of scale-up factors. **Bioremediation Journal**, v. 21, n. 3-4, p. 149-162, 2017. <https://doi.org/10.1080/10889868.2017.1312265>

MUTHUSARAVANAN, S. *et al.* Phytoremediation of heavy metals: mechanisms, methods and enhancements. **Environmental chemistry letters**, v. 16, n. 4, p. 1339-1359, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0762-3>

NAEEM, Urooj; QAZI, Muhammad A. Leading edges in bioremediation technologies for removal of petroleum hydrocarbons. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 22, p. 27370-27382, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06124-8>

OSSAI, Innocent C. *et al.* Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100526, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>

PATOWARY, Rupshikha; PATOWARY, Kaustuvmani; KALITA, Mohan Chandra. C.; DEKA Suresh. Application of biosurfactant for enhancement of bioremediation process of crude oil contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 129, p. 50-60, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.01.004>.

POHREN, Roberta D. S. **Biorremediação de HPAs em solo de área contaminada: riscos mutagênicos e degradação química**. Tese de Doutorado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2015.

RIZZO, Andreia C. D. L. *et al.* **Biorremediação de solos contaminados por petróleos: ênfase no uso de biorreatores**. Série Tecnologia Ambiental 37. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 37. 2006. 76 p.

SANTOS, Edson; UNGARI, Helio C. N.; SANTOS, Matilde B. D. **Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no estado de São Paulo**. 2008. Monografia. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas; 2008.

SANTOS, Renata da Matta dos *et al.* Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas—escala piloto. **Campinas: Centro de tecnologia mineral CETEM**, 2007.

SANTOS, Sidnei Cerqueira dos. Biossurfactantes: potenciais agentes biorremediadores. **Cadernos de Prospecção – Salvador**, v. 12, n. 5, p. 1531-1540, 2019. <http://dx.doi.org/10.9771/cp.v12i5Especial.33191>

SAYED, Khalid *et al.* Bioremediation of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) by Bioaugmentation and Biostimulation in Water with Floating Oil Spill Containment Booms as Bioreactor Basin. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 5, p. 2226, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052226>

SHARMA, Indu. Bioremediation Techniques for Polluted Environment: Concept, Advantages, Limitations, and Prospects. *In: Trace Metals in the Environment- New Approaches and Recent Advances*. IntechOpen, 2020, p. 221-236.

STELIGA, Teresa; KLUK, Dorota. Application of *Festuca arundinacea* in phytoremediation of soils contaminated with Pb, Ni, Cd and petroleum hydrocarbons. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 194, p. 110409, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110409>

VARJANI, Sunita J.; UPASANI, Vivek N. A new look on factors affecting microbial degradation of petroleum hydrocarbon pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 120, p. 71-83, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.006>

VASCONCELO, S. M. Araújo *et al.* Seleção de espécies tolerantes para a fitorremediação de solo contaminado com imazapic. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 19, n. 2, p. 149-158, 2020. <https://doi.org/10.1002/ffj.1875>

WANG, Shijie; WANG, Xiang; ZHANG, Chao; LI, Fasheng; GUO, Guanlin. Bioremediation of oil sludge contaminated soil by landfarming with added cotton stalks. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 106, p. 150-156, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.014>

WETLER-TONINI, Rita M. C. *et al.* Degradação de Biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: Revisão. **Oecologia Australis**, v. 14, n. 4, p. 1010-1020, 2010. <https://doi.org/10.4257/oeco.2010.1404.11>

XIAO, Mei; ZYTNER, Richard G. The effect of age on petroleum hydrocarbon contaminants in soil for bioventing remediation. **Bioremediation Journal**, v. 23, n. 4, p. 311-325, 2019. <https://doi.org/10.1080/10889868.2019.1671306>

YANG, Xiaoe *et al.* Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. **Journal of trace elements in medicine and biology**, v. 18, n. 4, p. 339-353, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.007>

YUNIATI, M. D. Bioremediation of petroleum-contaminated soil: A Review. In: **IOP conference series: earth and environmental science**. IOP Publishing, 2018. p. 012063. <https://doi:10.1088/1755-1315/118/1/012063>

Autores

Anna Carla Ribeiro, Richard Henrique Siebra Bergamo

Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental. Universidade Estadual de Maringá.

E-mails: annacarlaribeiro1@gmail.com, pg54930@uem.br,
richardbgm17@gmail.com, pg403635@uem.br

Biodegradação e biorremediação de nitroaromáticos

Luís Felipe Oliva dos Santos, Gustavo Henrique de Souza e Graciela Beatris Lopes

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c4>

Resumo

Dentre os diversos compostos químicos utilizados na indústria moderna destacam-se os compostos nitroaromáticos, os quais são encontrados em pesticidas, corantes têxteis, aditivos de polímeros, explosivos, produtos à base de plástico, entre outros; devido às suas propriedades físico-químicas altamente estáveis e recalcitrantes, é de difícil degradação, tornando-o um resíduo importante e com capacidade de gerar inúmeros impactos ambientais; atualmente esses compostos são encontrados tanto em ambientes aquáticos como na atmosfera. Hidrocarbonetos oriundos da combustão incompleta de combustíveis fósseis, assim como processo de combustão natural, possibilitam o processo de nitração, assim formando compostos nitroaromáticos, além dos que são liberados no ambiente devido a descartes incorretos e descarte de efluentes industriais. Os compostos nitroaromáticos são considerados como amplamente tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias e técnicas para realizar a biodegradação de compostos nitroaromáticos é extremamente essencial. Assim, objetivou-se realizar uma revisão bibliográfica, acerca dos principais métodos de biodegradação de compostos nitroaromáticos.

Palavras-Chaves: Biodegradação, Fungos, Bactérias, Xenobióticos, Nitroaromáticos.

Abstract

Among the various chemical compounds used in modern industry, nitroaromatic compounds are quite ubiquitous. They are found in pesticides, textile dyes, polymer additives, explosives, plastic-based products, among others. Due to their highly stable and recalcitrant physico-chemical properties, they are difficult to degrade, what makes them important pollutants with the capacity of generating numerous environmental impacts. Currently these compounds are found in both aquatic environments and in the atmosphere. Hydrocarbons resulting from the incomplete combustion of fossil fuels, as well as from the natural combustion process, enable the nitration process, thus forming nitroaromatic compounds. To these one has to add those released into the environment due to incorrect disposal of industrial effluents. Nitroaromatic compounds are largely toxic, mutagenic, and carcinogenic. For this reason, the development of technologies and procedures to carry out the biodegradation of nitroaromatic compounds is extremely needed. In this context, the objective of this essay was to carry out a literature review about the main methods of biodegradation of nitroaromatic compounds.

Keywords: Biodegradation, Fungi, Bacteria, Xenobiotics. Nitroaromatics.

1. Introdução

Dentre os diversos grupos químicos utilizados na indústria moderna destaca-se os compostos nitroaromáticos (NACs); constituído de moléculas orgânicas integradas a no mínimo um radical (-NO₂) ligado a um anel aromático (Figura 1). Com origem sintética e/ou biológica, o grupo apresenta forte eletronegatividade derivada de dois átomos de oxigênio (com déficit elétrico) ligados a um átomo de nitrogênio parcialmente positivado.

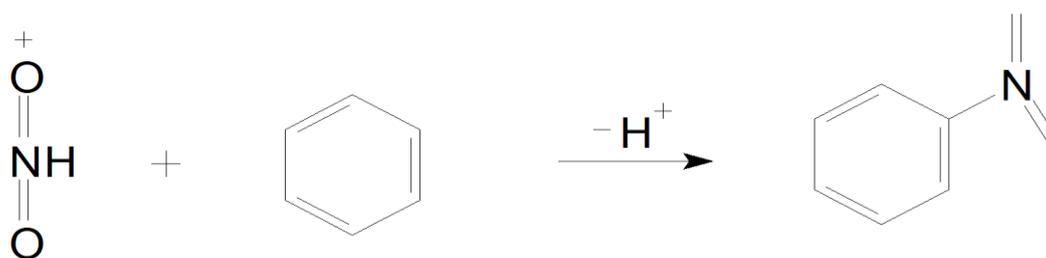


Figura 1. O grupamento nitroaromático. Fonte: Figura elaborada pelos autores através do “software” Chemwindow ®, 2022.

Se associado a um anel aromático (benzeno), o grupamento nitroso pode realocar os elétrons π (pi) do anel aromático, de modo a balancear a sua carga. Desse modo, o grupamento nitroaromático obtém propriedades físico-químicas altamente estáveis e recalcitrantes, que dificultam a sua degradação, tornando-o um resíduo importante e com capacidade de gerar inúmeros impactos ambientais (TIWARI et al., 2019; BILAL et al., 2021).

Atualmente é possível observar a ocorrência de compostos nitroaromáticos em ambientes aquáticos e na atmosfera. Em centros urbanos, os hidrocarbonetos oriundos da combustão incompleta de combustíveis fósseis, bem como os processos de combustão natural, possibilitam o processo de nitração, através da reação do dióxido de carbono com o dióxido de nitrogênio presente na atmosfera (LU et al., 2019; WANG et al., 2017).

Nos ambientes aquáticos a luz solar catalisa reações de nitração e halogenação de compostos que ocorrem naturalmente ou devido à interferência humana (ZHOU et al., 2016). Desse modo, a irradiação solar de orgânicos dissolvidos, metais, nitrato ou nitrito podem gerar radicais hidroxila, os quais

servem então para catalisar reações tanto de halogenação quanto nitração de compostos orgânicos.

Ademais, a irradiação de águas marítimas contendo fenóis resultam na produção não apenas do 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, mas também de clorofenóis e bromofenóis (CALZA et al., 2008), que em contato com a atmosfera, produzem nitro-PAHs e nitrofenóis, que podem ser depositados no solo por chuvas ou neve (VIONE et al., 2005). Quando presentes na atmosfera, os compostos nitroaromáticos (NACs) também incluem os nitrofenóis (NP) nitro catecol (NC), os ácidos nitrosalicílico (NSA) entre outros compostos que absorvem a luz, e que podem afetar a visibilidade da atmosfera e equilíbrio da radiação solar (CHOW et al., 2015; LIN et al., 2017, 2018; TEICH et al., 2017; WANG et al., 2018, 2019).

Paralelamente, podemos encontrar compostos nitroaromáticos oriundos de bactérias, fungos e plantas (TIWARI et al., 2019). A exemplo, as bactérias do gênero *Streptomyces*, conhecidas por produzir uma ampla variedade de antibióticos, incluindo aqueles com componentes nitroaromáticos, como o chloramphenicol (originalmente denominado cloromicetina, produzido por *Streptomyces venezuelae*) (EHRlich et al., 1948).

De modo geral, compostos nitroaromáticos são amplamente tóxicos e mutagênicos, sendo considerados carcinogênicos (TIWARI et al., 2019); pois as mesmas propriedades que permitem que os compostos nitroaromáticos sejam úteis em aplicações químicas, também os fazem serem nocivos à saúde tanto de humanos, quanto de animais. Em suma, as moléculas nitroaromáticas interagem com as fitas de DNA, desestabilizando-as e provocando a ocorrência de mutações pontuais ou extensivas, gerando inúmeros danos a maquinaria celular, que em casos extremos podem inclusive inviabilizar a sobrevivência do indivíduo (KUMAR et al., 2017; HAO et al., 2020).

Na indústria e em lavouras, os compostos nitroaromáticos são encontrados em pesticidas, corantes têxteis, aditivos de polímeros, explosivos, produtos à base de plástico, entre outros (CAI et al., 2018; BAGHERI et al., 2021). Quando descartados sem o tratamento prévio necessário, essas moléculas são acumuladas em superfícies aquáticas, lençóis freáticos, solo, plantas, e até mesmo em tecido animal; o que dificulta ainda mais o processo de biorremediação das mesmas (TIWARI et al., 2019; KUMAR et al., 2020).

Sendo assim, torna-se essencial e imprescindível a conscientização da população acerca dos possíveis danos causados por compostos nitroaromáticos, bem como, o investimento em pesquisa e desenvolvimento de alternativas sustentáveis e eficientes para a biorremediação de tais moléculas (TINKOV et al., 2016; BILAL et al., 2021).

Por tanto, o presente capítulo objetiva a elucidação dos principais conceitos acerca dos compostos nitroaromáticos, bem como, a realização de uma revisão bibliográfica integrativa e concisa sobre os principais métodos de biodegradação de nitroaromáticos; a fim de fornecer suporte teórico qualificado para futuras pesquisas na área de Biotecnologia Ambiental, Biorremediação e Biodegradação.

2. Metodologia

Visando a elaboração de um referencial teórico atualizado e com alta qualidade, foi realizada uma busca de artigos científicos e livros nas bases de dados: Pubmed, SciElo, Google Scholar, e Periódicos Capes.

Para tanto, foram utilizados os termos “Biorremediação”, “Nitroaromáticos”, “Biodegradação” e “Degradação TNT” (em inglês “Bioremediation”, “Nitroaromatics”, “Biodegradation” e “Degradation TNT” respectivamente). Com base na pesquisa, foram selecionados apenas os documentos que contemplavam os objetivos propostos pelo presente trabalho, selecionando-se preferencialmente os documentos publicados entre os anos de 2016 e 2022.

3. Nitroaromáticos e meio ambiente

Compostos nitroaromáticos são amplamente tóxicos e mutagênicos, sendo a maioria suspeitos ou já estabelecidos como carcinogênicos (KUMAR et al., 2017; BILAL et al., 2021); considerados como poluentes prioritários por muitos países (ZHANG; ZHANG, 2015). Entretanto, tais compostos são amplamente utilizados na agricultura, indústria farmacêutica, indústria têxtil, como os compostos nitro fenólicos presentes em corantes orgânicos, etc. (CHEN et al., 2015; CHENG et al., 2016; CHENG et al., 2017; ZHOU et al., 2020; XIAO et al., 2021). Sendo assim, são essenciais para desenvolvimento do país, especialmente na área da segurança territorial, visto que, a grande maioria dos

explosivos e munições bélicas utilizam nitroaromáticos como TNT (2,4,6-trinitrotolueno), o TNP (2,4,6-trinitrofenol) e o DNT (2,4-dinitrotolueno) (Figura 2); que consistem em uma mistura de químicos oxidantes, que quando em decomposição sofrem alta ação exotérmica, causando sérios problemas de poluição ambiental (TANYA et al., 2018).

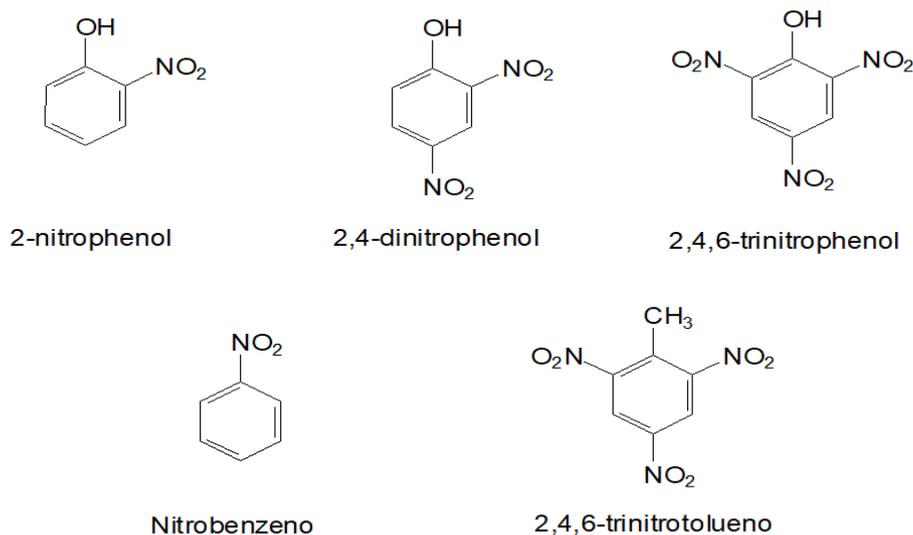


Figura 2. Exemplos de compostos nitroaromáticos. Fonte: Figura elaborada pelos autores, através do “software” Chemwindow ®, 2022.

Devido ao amplo uso e aplicabilidade dos nitroaromáticos, torna-se cada vez mais difícil proibir a sua produção e descarte, que eventualmente ocorre sem o tratamento adequado; poluindo a água, solo, reservas aquáticas subterrâneas, causando inúmeros danos ao meio ambiente, fauna e flora (CHENG et al., 2016; HUANG et al., 2016; KARIKALAN et al., 2017).

De acordo com Kumar e colaboradores (2020) existem cerca de 65 mil categorias de poluentes nitroaromáticos que podem ser gerados por diversas indústrias químicas. Apenas de Nitrobenzeno (NB), por exemplo, são liberadas cerca de 9.000 toneladas de resíduos em ambientes aquáticos anualmente (KUMAR et al., 2020).

No entanto, deve-se atentar que, as mesmas propriedades que permitem que os compostos nitroaromáticos sejam úteis em aplicações químicas, também os fazem serem nocivos à saúde tanto de humanos, quanto de animais. As

interações dos compostos nitroaromáticos com o DNA, bem como o resultado da mutagenicidade foi caracterizado extensivamente e relacionado a uma variedade de compostos nitroaromáticos monocíclicos, policíclicos e heterocíclicos (PUROHIT; BASU 2000; KARIKALAN et al., 2017; LIU et al., 2019, 2021).

A natureza recalcitrante dos nitroaromáticos se dá devido a sua substituição anormal do anel aromático condensado, gerando insolubilidade em fase aquosa e sua resistência à degradação biótica e abiótica. Por essa razão, a maioria dos nitroaromáticos são identificados como potenciais neurotóxicos, disruptores endócrinos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos.

Ademais, Nitro-PAHs formados na atmosfera através de reações radicalares também contribuem para poluição aérea em áreas urbanas, visto que, a exaustão dos motores de combustão contém hidrocarbonetos sujeitos a nitração, sendo a maior fonte de poluição atmosférica, os veículos motorizados movidos a diesel. O processo de exaustão do diesel libera PAHs como o naftaleno, acenafteno, fluoreno, antraceno e pireno, os quais possuem propriedades mutagênicas e carcinogênicas; e a adição do grupo nitro nesses compostos aumenta sua toxicidade e o nível de ameaça à saúde humana (WANG et al., 2017; LU et al., 2019; LIU et al., 2019, 2021).

4. Decomposição nitroaromática

Há muitos métodos químicos e físicos que podem ser utilizados para degradação dos nitroaromáticos, como adsorção, processos de oxidação avançada (AOPs), redução eletroquímica e micro eletrólise. Entretanto, esses processos de tratamento apresentam altos custos, bem como, a formação de subprodutos eventualmente mais tóxicos, tornando-se ineficientes, principalmente quando aplicados a moléculas grandes e complexas como de pesticidas (JIANG et al., 2016; YUAN et al., 2017 PARTE et al. 2017).

Sendo assim, foram desenvolvidas pesquisas com modelos biológicos que consistem em um melhor custo-benefício sendo considerados ecologicamente corretos e eficientes na remoção de NACs de áreas contaminadas; tanto por bioaugmentação, bioestimulação, atenuação natural, "biosparging", *in situ*, *ex situ*, "landfarming" ou compostagem. Destaca-se aqui, que por se tratar de sistemas biológicos complexos, o tempo necessário para a

completa descontaminação pode ser maior, quando comparado aos métodos físico-químicos (SHAER et al. 2013; ISHAG et al. 2017).

Contudo, a transformação por redução, especialmente bio-redução, tem sido considerada como uma alternativa confiável e com bom custo-benefício para remoção de NACs (WANG et al. 2016). De acordo com Bilal et al. (2021) linhagens microbianas selvagens podem utilizar os NACs através de suas vias metabólicas, utilizando o carbono e nitrogênio presentes nas moléculas nitroaromáticas como fonte de energia, convertendo-as em moléculas não tóxicas. Segundo Bilal, et al., 2021; Xiao et al., 2021; Wang et al., 2021, os fungos, algas e bactérias seriam, portanto, uma opção viável para biorremediação de xenobióticos nitroaromáticos.

5. Biorremediação de nitroaromáticos por fungos

A biorremediação de nitroaromáticos por fungos tem ganhado destaque nas últimas décadas devido aos excelentes custos e benefícios encontrados no cultivo dos seus representantes, sejam uni ou pluricelulares. A exemplo, Kist et al. (2020) relataram que as variáveis de maior influência na degradação de 2,4 e 2,6-dinitrotolueno são a concentração do co-substrato (Glicose) e as espécies de fungo empregadas (*Pleurotus ostreatus* e *Pleurotus floridae*). Em seus estudos, conduzidos em uma condição otimizada (*Pleurotus floridae*, pH inicial de 6.0 e 10 g L⁻¹ glucose), os autores obtiveram resultados significativos na redução da demanda química de oxigênio (DQO), no fator de toxicidade para *Daphnia magna*, bem como, na remoção total de compostos dinitroaromáticos (DNTs) constituintes do efluente Red Water. Também foi possível elucidar o mecanismo de degradação dos DNTs, observando a significativa relação do percentual de degradação com a atividade de enzimas oxidases, especialmente as peroxidases e Mn-peroxidases.

Similarmente, Levin e colaboradores (2016) obtiveram em sua pesquisa 98,4% de remoção de 4-nitrophenol (70 mg L⁻¹ solução aquosa) através do fungo *Trametes versicolor* (cepa BAFC 2234) em 4 dias de tratamento; onde a linhagem de fungo produziu lacase como a principal enzima ligninolítica, seguida de Mn-peroxidases (MnP) e peroxidases versáteis (VP). Segundo os autores, MnP e VP presentes no fungo, conseguiram degradar o 4-nitrophenol de maneira eficiente e segura, reduzindo significativamente a sua fitotoxicidade.

Anasomye et al. (2015) em pesquisas visando a biorremediação do TNT utilizando fungos pertencentes as linhagens *Gymnopilus luteofolius*, *Phanerochaete velutina* e *Kuehneromyces mutabilis*, apontaram os mesmos como capazes de produzir altas quantidades da enzima manganês peroxidases, remediando assim, o TNT em solo contaminado. Segundo os autores, as linhagens de *P. velutina* conseguiram degradar 80% do TNT em menos de 2,5 meses, sendo essas, utilizadas posteriormente, em estudos de maior escala de solos contaminados. Ademais, Lacases e Manganês peroxidases foram encontradas como enzimas proeminentes na degradação de TNT em todas as linhagens, consideradas, portanto, as principalmente enzimas de fungos, capazes de catalisar a biorremediação de compostos nitroaromáticos. Estudos envolvendo os fungos do gênero *Phanerochaete*, *Trichoderma*, *Gymnopilus* e *Kuehneromyces*, objetivando a degradação de nitroaromáticos, também foram realizados por Alothman et al., 2020 e Kong et al., 2015.

6. Biorremediação de nitroaromáticos por bactérias

Ainda no campo da microbiologia, pesquisas envolvendo a biorremediação por bactérias aeróbicas e anaeróbicas obtiveram resultados positivos na degradação de explosivos; sendo as linhagens bacterianas pertencentes ao gênero *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Staphylococcus*, *Achromobacter*, *Enterobacter*, *Rhodococcus*, *Klebsiella*, *Clostridium*, *Methanococcus* e *Desulfovibrio* as mais efetivas na degradação do TNT (MAKSIMOVA et al., 2018).

De acordo com Bilal e colaboradores (2021) as linhagens microbianas anaeróbicas de *Desulfovibrio* sp. e *Clostridium* sp. conseguem utilizar os nitroaromáticos como única fonte de carbono e nitrogênio na produção de energia, mesmo sob condições ambientais extremas; mineralizando o TNT e 2,4,6-triaminotolueno (TAT). Já as linhagens de *Geobacter* sp. KT17 e *Thauera aromática* KT9 foram comprovadas como degradadoras do 2-cloro-4-nitroanilina em condições anaeróbicas, onde a taxa de degradação do 2-cloro-4-nitroanilina foi melhorada na presença da *Geobacter* sp. em cultura mista (*Geobacter* sp. KT17 e *Thauera aromática* KT9). Conforme os autores, o aumento da degradação foi alcançado devido aos efeitos sinérgicos da cultura mista (Duc, 2019). De outra maneira, Farsi e colaboradores (2021) comprovaram em seus

estudos que a linhagem *Enterococcus thailandicus* RF isolada das águas da costa do Mar Vermelho apresentou a capacidade de degradar o 2,4,6-trinitrofenol (TNP) (FARSI, et al. 2021).

Estudos realizados por Zhang e colaboradores (2019) em solo contaminado com NACs e sob cultivo de milho, comprovaram que a linhagem de *Pseudomonas monteilli* PN1 conseguiu remover o p-nitrofenol (PNP) do solo; favorecendo o crescimento do milho (*Zea mays* L.) após o tratamento (ZHANG, et al. 2019). Além disso, utilizando-se técnicas de engenharia genética, Jing Xu e colaboradores (2021) determinaram que a linhagem da bactéria *Escherichia coli* BL21-AI conseguiu degradar completamente o PNP.

Outra importante enzima observada nos processos de biodegradação e biorremediação de nitroaromáticos é a nitrorredutase. Em estudos recentes, foi possível observar a capacidade de bactérias da linhagem *Cupriavidus* a3 de degradar compostos moni-toluenos (2NT, 3NT e 4NT) e o ácido nitrobenzóico (2NBA) mediante a enzima nitrorredutase, convertendo o grupamento nitro em grupo amino (TIWARI et al. 2020).

Além dessas, as bactérias pertencentes a *Geobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Staphilococcus*, *Achromobacter*, *Enterobacter*, *Rhodococcus*, *Klebsiella*, *Clostridium*, *Methanococcus*, *Desulfovibrio*, *Rhodoferas*, *Acetobacterium*, *Thiobacillus*, *Truepera*, *Pandoraea*, *Hyphomicrobium*, *Lautropia* e *Shweanella* também conseguiram realizar a biorremediação de compostos nitroaromáticos (MAJEWSKA et al., 2021; NAWAZ et al., 2021; LU et al., 2021).

7. Biorremediação de nitroaromáticos por plantas

Outra possível solução para biorremediação *ex situ* é a fitorremediação, a qual explora a habilidade de vegetais de remover os poluentes de solos contaminados. A principal limitação desse método é a toxicidade do contaminante, onde o tratamento só é possível se a toxicidade não for um fator limitante para a espécie candidata. A absorção dos poluentes e ação dos metabólitos dependem da locomoção do contaminante do solo para zona de influência próxima às raízes para que ocorra a fitorremediação, o que exige uma boa solubilidade dos resíduos tóxicos (AGUERO, 2019).

De acordo com Zhu et al. (2018) realizaram estudos com um sistema de fitorremediação utilizando plantas do gênero *Arabidopsis thaliana*, onde foi realizada tanto a degradação utilizando plantas selvagens, quanto com plantas geneticamente modificadas as quais apresentavam a superexpressão do NAD(P)H-flavin nitroreductase (NFSB) das bactérias *Sulfurimonas denitrificans* DSM1251, obtiveram como resultados, que a espécie geneticamente modificada teve uma maior atividade da nitroreductase e que as plantas mostraram uma maior tolerância ao TNT as plantas transgênicas também apresentaram maior capacidade de remoção o TNT do meio e maior eficiência nas transformações.

Similarmente, Zhang et al. (2018) empregou modificações genéticas em *western wheatgrass (Pascopyrum smithii)* visando a remoção e desintoxicação de RDX e TNT. Segundo os autores, as plantas transformadas removeram de forma significativa o RDX e exibiram uma retenção menor em seus tecidos quando comparadas com espécies selvagens, as plantas também demonstraram maior resistência a toxicidade do TNT, bem como, maior taxa de desintoxicar do nitroaromático quando comparado às espécies selvagens.

8. Considerações finais

O uso da biorremediação por fungos, bactérias e plantas demonstrou-se uma ferramenta robusta no tratamento de diversas categorias de xenobióticos nitroaromáticos; pois, apresentam um baixo custo, processos relativamente simples, bem como, alta eficiência na remoção dos nitroaromáticos; com exceção de quando há aplicação de técnicas de melhoramento genético onde há custos elevados e maior complexidade.

Tendo em vista, os perigos e impactos ambientais oriundos do uso e descarte indiscriminado de NACs, faz-se necessário o contínuo aprimoramento de técnicas de biorremediação, de modo a minimizar os custos e assim, tornar a prática acessível e aplicável mesmo em países de baixa renda ou de difícil acesso.

9. Referências

AGUERO, Stephanie; RAPHAËL, Terreux. Degradation of High Energy Materials Using Biological Reduction: A Rational Way to Reach Bioremediation. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 20, n. 22, p. 5556, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijms20225556>

ALOTHMAN, A. Zeid *et al.* Bioremediation of Explosive TNT by *Trichoderma viride*. **Molecules**. v. 25. 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25061393>

ANASONYE, Festus *et al.* Bioremediation of TNT contaminated soil with fungi under laboratory and pilot-scale conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 105, p. 7-12, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.08.003>

BAGHERI, Ahmad Reza; ARAMESH, Nahal; BILAL, Muhammad. New frontiers and prospects of metal-organic frameworks for removal, determination, and sensing of pesticides. **Environmental Research**, v. 194, p. 110654, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110654>.

BILAL, Muhammad *et al.* Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 291, p. 112685, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112685>.

CAI, Zhengqing *et al.* Reduction of nitrobenzene in aqueous and soil phases using carboxymethyl cellulose stabilized zero-valent iron nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 227-236, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.066>.

CALZA, Paola *et al.* Solar driven production of toxic halogenated and nitroaromatic compounds in natural seawater. **Science of the Total Environment** v. 398, p. 196–202, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.023>

CHEN, Ming *et al.* Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols, and heavy metals by composting: applications, microbes, and future research needs. **Biotechnology Advances**. v. 33, p. 745–755, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.05.003>

CHENG, Min *et al.* Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 98–113, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.135>

CHENG, Min *et al.* Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment of the influence on the treated soil. **Journal of Hazardous Materials** v. 312, p. 184–191, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.033>

CHENG, Min *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chemical Engineering Journal** v. 284, p. 582–598, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>

CHOW, Ka Shing; HUANG, Hilda; YU, Jian Zhen. Quantification of nitroaromatic compounds in atmospheric fine particulate matter in Hong Kong over 3 years:

Field measurement evidence for secondary formation derived from biomass burning emissions. **Environmental Chemistry**. v. 13. 2015. <https://doi.org/10.1071/EN15174>

EHRlich, John *et al.* *Streptomyces venezuelae*, n. sp., the source of Chloromycetin. **Journal of Bacteriology**, v. 56, n. 4, p. 467-477, 1948. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC518608/pdf/jbacter00650-0105.pdf> (Acesso em 16 de Janeiro de 2022).

FARSI, M. Reem *et al.* Biodegradation of picnic acid (2,4,6-trinitrophenol, TNP) by free and immobilized marine *Enterococcus thailandicus* isolated from the Red Sea, Saudi Arabia. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**. v. 47, p.307-312, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2021.05.002>

HAO, Yuxing *et al.* *In vivo* toxicity of nitroaromatic compounds in rats: QSTR modeling and interspecies toxicity relationship with mice. **Journal of Hazardous Materials**, v. 399, p. 122981, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122981>.

HUANG, Danlian *et al.* Immobilization of cd in river sediments by sodium alginate modified nanoscale zerovalent iron: impact on enzyme activities and microbial community diversity. **Water Research** v. 106, p. 15–25, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.050>

ISHAG, Abd Elaziz Sulieman Ahmed *et al.* Biodegradation of endosulfan and pendimethalin by three strains of bacteria isolated from pesticides-polluted soils in Sudan. **Applied Biological Chemistry** v. 60, p. 287–297, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13765-017-0281-0>

JIANG, Xinbai *et al.* Efficient nitro reduction and dechlorination of 2,4-dinitrochlorobenzene through the integration of bioelectrochemical systems into up-flow anaerobic sludge blanket: a comprehensive study, **Water Research** v. 88, p. 257–265, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.023>

KARIKALAN, Natarajan *et al.* Electrocatalytic reduction of nitroaromatic compounds by activated graphite sheets in the presence of atmospheric oxygen molecules. **Journal of Catalysis**. v. 356, p. 43-52, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.09.012>

KIM, Hyoun-Young, BENNETT, George, SONG, Hong-Gyu. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene by *Klebsiella* sp. isolated from activated sludge. **Biotechnology Letters**. v. 24, p. 2023–2028, 2002. <https://doi.org/10.1023/a:1021127201608>

KIST, P. Cristiane *et al.* Biodegradation of nitroaromatic compounds in Red Water by white-rot fungi *Pleurotus ostreatus* and *floridae*. **Revista Ambiente e Água**. v. 15, n. 6, 2020. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2594>

KONG, Mingming *et al.* Enzyme catalytic nitration of aromatic compounds. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 73-74, p. 34-43, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2015.03.008>

KUMAR, Akshay et al. Toxic brain injury with nitrobenzene poisoning. **International Journal of Applied and Basic Medical Research**, v. 7, n. 3, p. 207, 2017. https://doi.org/10.4103/ijabmr.IJABMR_271_16.

KUMAR, Pawan et al. Metal-organic framework for sorptive/catalytic removal and sensing applications against nitroaromatic compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 84, p. 87-95, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.024>.

LEITH, Larry; TELLIARD, William. Priority pollutants. I. A perspective views. **Environmental Science and Technology** v. 13, p. 416–423, 1979. <https://doi.org/10.1021/es60152a601>

LEVIN, Laura et al. Degradation of 4-nitrophenol by the white-rot polypore *Trametes versicolor*. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v 107. p. 174-179, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.11.023>

LIN, Hong-Yan; YU Chang-Ping; CHEN Zuliang. Aerobic and anaerobic biodegradation of TNT by newly isolated *Bacillus mycoides*. **Ecological Engineering**, v. 52, p. 270-277, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.11.004>

LIU, Jiangyong et al. Intriguing hierarchical Co@NC micro flowers in situ assembled by nanoneedles: Towards enhanced reduction of nitroaromatic compounds via interfacial synergistic catalysis. **Journal of Hazardous Materials**. v. 403. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123987>

LIU, Jiangyong et al. Silver nanoparticles-decorated-Co₃O₄ porous sheets as efficient catalysts for the liquid-phase hydrogenation reduction of p-Nitrophenol. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 551, p. 261-269. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.018>

LU, Chunying et al. Emissions of fine particulate nitrated phenols from residential coal combustion in China. **Atmospheric Environment**. v. 203, p. 10-17. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.047>.

MAJEWSKA, Marta et al. Toxicity of selected airborne nitrophenols on eukaryotic cell membrane models. **Chemosphere** v. 266, p. 128996, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128996>

MAKSIMOVA, Yuliya, MAKSIMOV, Aleksandr, DEMAKOV, V. Biotechnological approaches to the bioremediation of an environment polluted with trinitrotoluene. **Applied Biochemistry and Microbiology** v. 54, p. 767–779, 2018. <https://doi.org/10.1134/S0003683818080045>

NAWAZ, Muhammed Imran et al. Experimental study of nitrobenzene degradation in water by strong ionization dielectric barrier discharge. **Environmental Technology** v. 42, n. 5, p. 789–800, 2021. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1645740>

PARTE, Satish; MOHEKAR, Ashokrao; KHARAT, A. Microbial degradation of pesticide: a review. **African Journal of Microbiology Research** v. 11, p. 992–1012. <https://doi.org/10.5897/AJMR2016.8402>

PUROHIT, Vandana; BASU, K. Ashis. Mutagenicity of nitroaromatic compounds. **Chemical Research in Toxicology** v. 13, p. 673–692, 2000. <https://doi.org/10.1021/tx000002x>

SHAER, Ibrahim *et al.* Biodegradation of pendimethalin by three strains of bacteria isolated from pesticides polluted soils. Univ Khartoum **Journal of Agricultural Science**. v. 21, p. 233–252, 2013.

SMITH, M. Robert *et al.* Chloromycetin: biological studies. **Journal of Bacteriology** v. 55, p. 425–448, 1948. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC518460/pdf/jbacter00643-0154.pdf>.

TAYA, Payal *et al.* Design of a novel FRET-based fluorescent chemosensor and their application for highly sensitive detection of nitroaromatics. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 2628–2634, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.073>

TEICH, Monique *et al.* Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China, **Atmospheric Chemistry and Physics** v. 17, p. 1653–1672, 2017. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1653-2017>.

TINKOV, V. Oleg *et al.* Computational assessment of environmental hazards of nitroaromatic compounds: influence of the type and position of aromatic ring substituent on toxicity. **Structural Chemistry** v. 27, p. 191–198, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0715-4>.

TIWARI, Jyoti *et al.* Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds. **Environmental Science Pollution Research**, v. 26, 28650–28667, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06043-8>.

TIWARI, Jyoti *et al.* Remediation of different nitroaromatic pollutants by a promising agent of *Cupriavidus* sp. strain a3. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, p. 111138, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111138>

VIONE, Davide *et al.* Aqueous atmospheric chemistry: formation of 2,4-dinitrophenol upon nitration of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol in solution. **Environmental Science and Technology** v. 39, p. 7921–7931. 199, 2005a. <https://doi.org/10.1021/es050824m>

VIONE, Davide *et al.* Nitration and photonitration of naphthalene in aqueous systems. **Environmental Science and Technology** v. 39, p. 1101–1110, 2005b. <https://doi.org/10.1021/es048855p>

WANG, Junhuan *et al.* Degradation characteristics and metabolic pathway of 4-nitrophenol by a halotolerant bacterium *Arthrobacter* sp. CN2, **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 98, n. 2, 2015. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1115507>

WANG, Liwei *et al.* Observations of fine particulate nitrated phenols in four sites in northern China: concentrations, source apportionment, and secondary formation, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.18, p. 4349–4359, 2018. <https://doi.org/10.5194/acp-18-4349-2018>.

WANG, Lu *et al.* Rapid degradation of sulfamethoxazole and the further transformation of 3-amino-5-methylisoxazole in a microbial fuel cell. **Water Research** v. 88, p. 322–328, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.030>

WANG, Xinfeng *et al.* Emissions of fine particulate nitrated phenols from the burning of five common types of biomass. **Environmental Pollution**. v. 230, p. 405-41, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.072>.

WANG, Yifan *et al.* The elucidation of the biodegradation of nitrobenzene and p-nitrophenol of nitroreductase from Antarctic psychrophile *Psychrobacter* sp. ANT206 under low temperature. **Journal of Hazardous Materials**. v. 413, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125377>

WANG, Yujue *et al.* The formation of nitro-aromatic compounds under high NO_x and anthropogenic VOC conditions in urban Beijing, China, **Atmospheric Chemistry and Physics** v. 19, p. 7649–7665, 2019. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7649-2019>.

XIAO, Xiang *et al.* Anaerobic reduction of high-polarity nitroaromatic compounds by electrochemically active bacteria: Roles of Mtr respiratory pathway, molecular polarity, mediator, and membrane permeability. **Environmental Pollution**. v. 268. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115943>

XU, Jing *et al.* Biodegradation of p-nitrophenol by engineered strain. **AMB Express**. v. 11, n. 1, p.1-8, 2021. <https://doi.org/10.1186/s13568-021-01284-8>

XU, Wenjie *et al.* Biodegradation of dinitrotoluene sulfonates and other nitroaromatic compounds by *Pseudomonas* sp. X5 isolated from TNT red water contaminated soil. **J. Clean. Prod.** v. 214, p. 782–790, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.025>

YUAN, Ying *et al.* Compost-derived humic acids as regulators for reductive degradation of nitrobenzene. **Journal of Hazardous Materials** v. 339, p. 378–384, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.047>

ZHANG, Long *et al.* Genetic Modification of Western Wheatgrass (*Pascopyrum Smithii*) for the Phytoremediation of RDX and TNT." **Planta**. v. 249, n. 4, p. 1007-1015. 2018. <https://doi-org.ez79.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s00425-018-3057-9>

ZHANG, Jingxin, ZHANG, Yaobin, QUAN, Xie. Bio-electrochemical enhancement of anaerobic reduction of nitrobenzene and its effects on microbial community, **Biochemical Engineering Journal**, v. 94, p. 85–91, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.11.018>.

ZHANG, Yuqin *et al.* *Pseudomonas monteilii* PN1: a great potential P-nitrophenol degrader with plant growth-promoting traits under drought and saline-alkali stresses, **Biotechnology Letters** v. 41, p. 801-811, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10529-019-02692-4>

ZHOU, Junyu *et al.* Significant accumulation of nitrate in Chinese semi-humid croplands. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep25088>.

ZHOU, Xinwei *et al.* Probing extracellular reduction mechanisms of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* with nitroaromatic compounds. **Science of The Total Environment**. v. 724, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138291>

ZHU, Bo *et al.* Degradation of trinitrotoluene by transgenic nitroreductase in Arabidopsis plants. **Plant Soil Environment** v. 64, p. 379–385, 2018. <https://doi.org/10.17221/655/2017-PSE>

Autores

Luís Felipe Oliva dos Santos¹, Graciela Beatris Lopes², Gustavo Henrique de Souza²

1. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental. Universidade Estadual de Maringá. E-mail: pg403633@uem.br; luisfelipe.oliva11@gmail.com
2. Pós-graduação em Bioquímica. Universidade Estadual de Maringá. E-mail: pg55122@uem.br; bealopes.s@hotmail.com, pg403653@uem.br; gustavo.hsouza99@gmail.com

Biodegradação e biorremediação de pesticidas: sistemas de resposta bacterianos frente a exposição por pesticidas

Paola Pereira Constantin, Loraya Yaskara Antonechen Gonçalves

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c5>

Resumo

Pesticidas são compostos químicos amplamente utilizados na agricultura a fim de inibir o crescimento e a sobrevivência de espécies indesejadas no campo. Entretanto, estes xenobióticos prejudicam não só os seus organismos alvos, como também outros organismos que acabam entrando em contato com o produto químico, estes organismos são chamados de não-alvos. As bactérias estão presentes em quase todos os ambientes e sofrem demasiadamente com a contaminação por pesticidas, principalmente no solo e na água. Na tentativa de diminuir os danos causados por esta contaminação, estes microrganismos apresentam alguns sistemas de respostas que incluem a produção de enzimas, o desenvolvimento da tolerância, a degradação e a formação do biofilme e sua comunicação por *quorum sensing*. Esta revisão teve como objetivo descrever alguns destes sistemas de resposta bacterianos, a fim de destacar o potencial biotecnológico das bactérias na biorremediação de pesticidas do meio ambiente. Os resultados apresentaram a vantagem da exploração dos consórcios bacterianos organizados em biofilmes e a comunicação célula-célula por via da sinalização química de quorum sensing, no processo de biorremediação. Muitos estudos ainda devem ser realizados para que futuramente possam ser formulados produtos biotecnológicos de interesse ambiental.

Palavras-chave: Sistemas de resposta, Biorremediação, Biofilme, Consórcios bacterianos, *Quorum sensing*.

Abstract

Pesticides are chemical compounds widely used in agriculture to inhibit growth and survival of unwanted species in the field. However, these xenobiotics harm not only their target organisms, but also other organisms that end up coming into contact with the chemical. The latter organisms are called non-targets. Bacteria are present in almost all environments and suffer greatly from pesticide contamination, especially in soil and water. In an attempt to reduce the damage caused by this contamination, these microorganisms present response systems that include the production of enzymes, the development of tolerance, the degradation and formation of biofilm and communication by quorum sensing. This review aimed at describing some of these bacterial response systems to highlight the biotechnological potential of bacteria in the bioremediation of environmental pesticides. The results evidenced the advantage of exploring bacterial consortia organized in biofilms and cell-to-cell communication via chemical quorum sensing signaling in the bioremediation process. Many studies still need to be carried out so that biotechnological products of environmental interest can be formulated in the future.

Key words: Response systems, Bioremediation, Biofilm, Bacterial consortia, Quorum sensing.

1. Introdução

Pesticidas são substâncias químicas amplamente utilizadas na agricultura a fim de repelir ou matar espécies indesejadas que possam levar a perda de produtividade ou qualidade das plantações (RICHARDSON et al. 2019).

A utilização destes pesticidas pode ser justificada pela alta demanda de produção de alimentos em todo o mundo, visto que, segundo dados da Food Agriculture Organization of the United Nations (FAO), a prevalência de desnutrição aumentou de 8,4% para 9,9% entre os anos de 2019 e 2020, com a estimativa de que 720 a 811 milhões de pessoas passaram fome no ano de 2020, sendo que mais da metade desta população vive em regiões da África e da Ásia.

Estes pesticidas podem ser classificados de acordo com o seu organismo alvo, por exemplo: os herbicidas visam eliminar as plantas daninhas, os inseticidas os insetos presentes nas plantações, os fungicidas buscam controlar os fungos e os rodenticidas, os roedores (RICHARDSON et al., 2019). E podem atuar de diversas maneiras, de acordo com o seu alvo principal, podendo bloquear a síntese de aminoácidos, carotenoides e lipídeos, ou interromper o fluxo de elétrons no processo de fotossíntese, no caso dos herbicidas (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020).

Além disso, outros pesticidas podem atuar como inibidores de acetilcolinesterases, da ATP sintase mitocondrial, como bloqueadores dos canais de sódio dependentes de voltagem, bloqueadores do canal do receptor de acetilcolina nicotínico, entre outros (NAGAI, 2021). Entretanto, o causador de diversas preocupações é o fato de que, muitas vezes o alvo molecular dos pesticidas, são comuns entre os organismos alvos e não-alvo (RICHARDSON et al., 2019), desta maneira, os pesticidas podem ocasionar uma série de problemas ao meio ambiente, prejudicando a vida no solo, na água e no ar.

Além disso, os pesticidas podem também ocasionar diversos problemas para a saúde humana, principalmente aos trabalhadores rurais, os quais trabalham em contato direto com estes produtos. A contaminação destes trabalhadores ocorre principalmente pela falta de segurança nas aplicações e pelas dosagens utilizadas excessivamente (SOOKHTANLOU; ALLAHYARI; SURUJLAL, 2021). A população em geral também não está a salvo da contaminação por pesticidas, já que podem entrar em contato com resíduos presentes nos alimentos e na água, além de também estarem sujeitas a deriva

de aplicação em áreas próximas às lavouras (DAMALAS; KOUTROUBAS, 2016).

A contaminação por pesticidas pode ocorrer de três maneiras, em ordem de gravidade, pela ingestão; pela inalação e pela absorção da pele. Os efeitos desta intoxicação dependem principalmente da classificação de toxicidade dos pesticidas, mas podem variar de sintomas leves até sintomas graves, como convulsões, câncer e até mesmo morte (DAMALAS; KOUTROUBAS, 2016). Além disso, já se sabe que os pesticidas podem causar neurotoxicidade em mamíferos (RICHARDSON et al., 2019), além de efeitos citotóxicos e genotóxicos (BIANCHI et al., 2017).

Já nos microrganismos, os pesticidas podem levar à perda de funções ecológicas e perdas de diversidade, devido ao estresse oxidativo que causam (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020). Por este motivo, são necessários o desenvolvimento de estratégias de adaptação em meio à presença destes contaminantes (DOBRZANSKI et al., 2018). Os microrganismos, como as bactérias, podem apresentar diferentes respostas ao estresse por pesticidas, entre elas, a produção de enzimas antioxidantes, genes de degradação e principalmente a formação de biofilmes e comunicação por quorum sensing (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020).

Algumas técnicas são testadas e utilizadas para a degradação de resíduos de pesticidas presentes no meio ambiente e em superfícies vegetais, como o processo de oxidação avançado, o qual pode utilizar ondas de ultrassom, combinadas, ou não, com a adição de cloro livre (YANG; ZHOU; FENG, 2022); vácuo e ultravioleta (YANG; ZHANG, 2019). Além disso, pesquisas foram feitas a respeito de catalisadores com casca de arroz como fonte de celulose e ácidos hidroxâmicos para neutralizar os pesticidas (FERREIRA; TAKARADA; ORTH, 2021). Também foram estudadas a fotodegradação por dióxido de titânio (ANDRONIC; VLADESCU; ENESCA, 2021) e a adsorção por zeólitas (KASMI-BELOUZIR et al., 2021).

Visto que as bactérias produzem respostas para enfrentar a contaminação por pesticidas, este trabalho teve como objetivo compilar informações a respeito destes sistemas de resposta bacteriano, a fim de fornecer informações base para futuras pesquisas avançadas e aplicações biotecnológicas.

2. Metodologia

A busca de artigos científicos foi realizada através das plataformas de pesquisa PubMed, Science Direct e Web of Science, utilizando os termos de busca “pesticides contamination”, “pesticides degradation” “response system” “antioxidant system” “biofilm” “quorum sensing” e “microbial consortia”. Artigos dos últimos 5 anos; do período de 2017 a 2021; foram preferencialmente selecionados.

3. Desenvolvimento

3.1. Pesticidas: Definição e classificações

De acordo com a Lei Federal nº 7.802 de 11 de julho de 1989, artigo 2º, inciso I (BRASIL, 1989), são considerados pesticidas:

- a) os produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados, como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Estes, além da classificação funcional já citada, são também classificados de acordo com outras características, como o grupo químico, toxicidade e periculosidade ambiental (Figura 1).

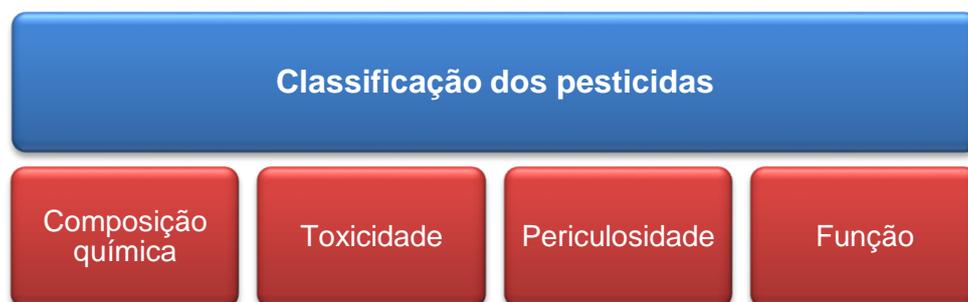


Figura 1. Classificações dos pesticidas. Fonte: Autoras.

De acordo com a World Health Organization (WHO, 2019), a classificação toxicológica é importante para advertir sobre os riscos do uso dos pesticidas à saúde humana. Nessa classificação, os pesticidas podem ser divididos em 4 classes, de acordo com a dosagem letal 50% (DL₅₀) (Tabela 1), ou seja, a dosagem mínima, em mg/Kg, para levar a óbito 50% dos animais de teste.

Tabela 1. Classificação dos pesticidas quanto ao nível de toxicidade.

CLASSE	CATEGORIA	ORAL (mg/Kg)	DÉRMICA (mg/Kg)
Ia	Extremamente tóxico	<5	<50
Ib	Altamente tóxico	5-50	50-200
II	Moderadamente tóxico	50-2000	200-2000
III	Pouco tóxico	>2000	>2000
U	Improvável que apresente risco agudo	>5000	>5000

Fonte: Autoras.

A classificação de periculosidade ambiental é atribuída ao Ministério do Meio Ambiente, de acordo com o decreto n° 4.074, artigo 7°, inciso II (BRASIL, 2002). Esta classificação divide os pesticidas em quatro categorias (Tabela 2) e deve estar baseada em diversas características, como a propriedade físico-químico, toxicidade, o potencial de bioacumulação, deslocamento e permanência no meio ambiente (IBAMA, 2010).

Tabela 2. Classificação dos pesticidas quanto ao nível de periculosidade.

CLASSE	COR DO RÓTULO	CATEGORIA
I	Vermelho	Altamente perigoso
II	Amarelo	Muito perigoso
III	Azul	Perigoso
IV	Verde	Pouco perigoso

Fonte: Autoras.

Os pesticidas podem ainda, ser classificados de acordo com a natureza química dos ingredientes ativos que os compõem, desta forma, são classificados em quatro grupos principais: organoclorados, que são formados por carbono, cloro e hidrogênio; organofosforados, os quais possuem um átomo de fósforo na sua estrutura principal; carbamatos, provenientes do ácido carbâmico (2NCOOH); e os piretróides, compostos por um ácido e um radical álcool com uma ligação éster (Figura 2) (NASCIMENTO; MELNYK, 2016).

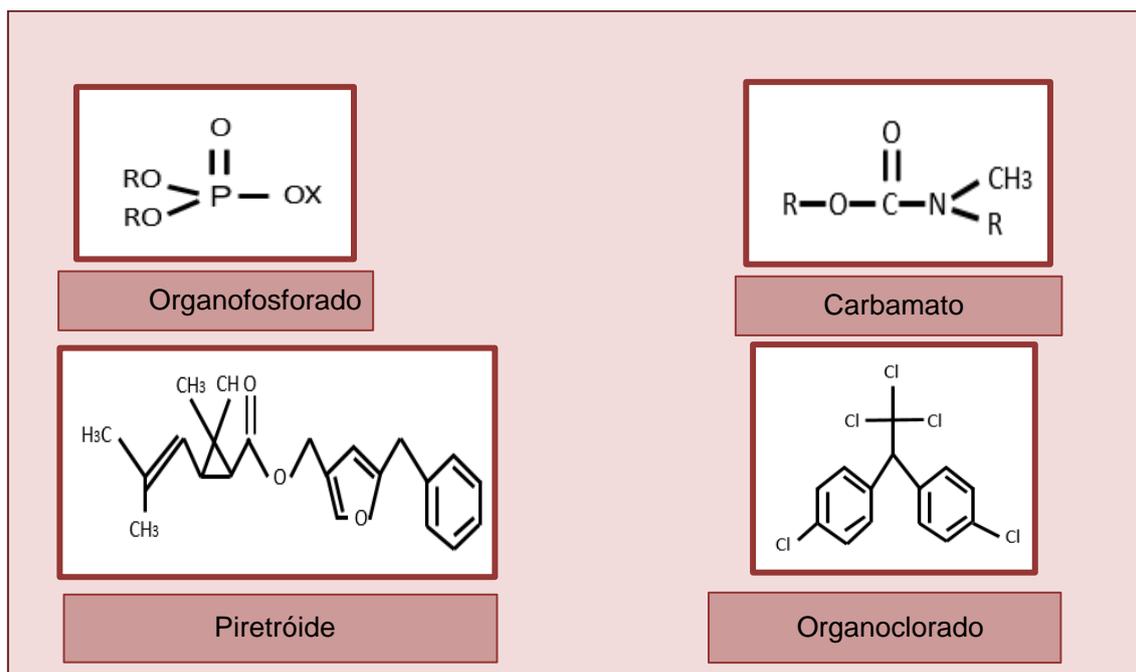


Figura 2. As quatro classificações principais dos pesticidas quanto a composição química e suas estruturas químicas gerais. Fonte: Autoras.

3.2. Sistemas de respostas bacterianos

A utilização destes pesticidas pode levar à produção de espécies reativas ao oxigênio (EROs) devido ao estresse oxidativo ocasionado pela eletronegatividade das estruturas químicas que compõem os pesticidas (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020).

As EROs são capazes de reduzir oxigênio (O_2) em superóxidos, que podem ser posteriormente reduzidos a peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por peróxido dismutase; o O_2 pode ainda ser diretamente reduzido a H_2O_2 . Como

consequência, as EROs podem interferir em vias bioquímicas (LEMIRE et al., 2017; PRIONE et al., 2016) e modificar sistemas estruturais, enzimáticos e celulares (DOBRZANSKI et al., 2018). Por esta razão, as bactérias detêm de estratégias para driblar estes danos, as quais podem ser sistemas de resposta enzimáticas e não enzimáticas (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020; LEMIRE et al., 2017).

Os sistemas de respostas enzimáticos incluem enzimas como a catalase (CAT), capaz de decompor o H_2O_2 em água (H_2O) e O_2 ; superóxidos dismutase (SOD), que catalisa a dismutação do superóxido em H_2O_2 e O_2 (DOBRZANSKI et al., 2018; PRIONE et al., 2016), o ascorbato peroxidase (APX) e o guaiacol peroxidase (GPX) também foram relatados no controle de H_2O_2 juntamente com a enzima CAT (ROVIDA et al., 2021). Outro sistema envolve a glutathione S-transferase (GST) que age na desintoxicação de diversos produtos tóxicos (ROVIDA et al., 2021).

Além disso, algumas alterações causadas pelos pesticidas podem levar ao mecanismo de tolerância/resistência a esses xenobióticos. E os genes responsáveis por esse mecanismo podem ser armazenados em plasmídeos ou transposons (SHAHID, KHAN, 2021). Outras respostas não específicas incluem a degradação e a formação de biofilme (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020).

3.3. Degradação dos pesticidas

Alguns microrganismos presentes no solo, podem ainda utilizar os pesticidas como fonte de nutrientes para suas reações metabólicas, desta forma, após o consumo, estes pesticidas são convertidos pelos microrganismos em água, dióxido de carbono ou em outros metabólitos, que podem, ou não, ser mais prejudiciais para o meio ambiente (MAGNOLI et al., 2020), visto que alguns metabólitos formados podem ser mais difíceis de remover (ABRAHAM; SILAMBARASAN, 2016).

Biosurfactantes; metabólitos secundários produzidos por bactérias em fase estacionária; são também eficientes no processo de biodegradação de pesticidas, pois dissociam moléculas tóxicas, presentes no solo ou na água, e disponibilizam para os microrganismos, possivelmente através de interações eletrostáticas, ligação de contra-íons, troca iônica e precipitação-dissolução. São

exemplos de biosurfactantes os ramnolipídeos, trealolipídios e soforolipídios (RAJ; KUMAR; DAMES, 2021).

O processo de biodegradação pode ocorrer por diferentes rotas metabólicas, conta com a ação de diversas enzimas, como as hidrolases, peroxidases e oxigenases, e pode ocorrer em três etapas (Figura 3) (RAFFA; CHIAMPO, 2021).



Figura 3. As três etapas da biodegradação dos pesticidas. Fonte: Autoras.

Diversos estudos mostram a capacidade de degradação de pesticidas por diversas espécies bacterianas, como a bactéria *Pseudomonas* sp. cepa LAM1902, que mostrou degradar eficientemente o herbicida nicossulfuron, por um processo de hidrólise, principalmente pela quebra da ponte sulfonilureia, podendo ser atribuída ao acúmulo de oxalato (LI et al., 2020).

Enterobacter aerogenes CP2 e *Streptococcus pyogenes* CP11 foram capazes de remover cerca de 77% e 74% do pesticida clorpirifós, respectivamente, dentro de 30 horas de incubação, com atividade da hidrolase organofosforada (LOURTHURAJ; HATSHAN; HUSSEIN, 2021).

A degradação do pesticida pendimetalina foi testada por duas bactérias, a *Burkholderia* sp. e *Methylobacterium radiotolerans*, ambas as espécies se mostraram eficientes na degradação do pesticida, visto que o citocromo CYP450 de ambas possui afinidade com tal contaminante e são responsáveis por reações de oxidação em xenobióticos (SANTOS et al., 2021).

Bacillus pumillus TDJ-7 e *Bacillus subtilis* TDJ-9 degradaram com eficiência o pesticida terbutilazina, além disso, estas mesmas cepas foram capazes de degradar simazina, metribuzina, atrazina e ametrina (ZHU et al., 2022). Porém, os autores constataram que o consórcio bacteriano formado pelas cepas TDJ-7 e TDJ-9 foram ainda mais rápidas na degradação dos pesticidas. Isso demonstra que muitas vezes o consórcio bacteriano é mais eficiente na degradação quando em comparação com culturas isoladas, visto que na natureza as bactérias estão juntas e dependem uma das outras para sobreviver, e nos casos de degradação cada espécie pode produzir um metabólito diferente eficiente (RAFFA; CHIAMPO, 2021). Estes consórcios se organizam em biofilme e se comunicam por sinalização química de quorum sensing (PILEGGI; PILEGGI; SADOWSKY, 2020).

3.4. Biofilme e os consórcios bacterianos

O biofilme é considerado uma estratégia adaptativa a situações de estresse, como a contaminação por pesticidas. As células bacterianas secretam uma matriz extracelular composta por substâncias poliméricas extracelulares (EPS), água, proteínas, lipídeos, compostos inorgânicos, RNA e DNA (KHWECK; AMER, 2018); que permitem que as células se fixem em um substrato ou umas às outras, formando uma comunidade com a capacidade de obter compostos orgânicos para a metabolização por enzimas extracelulares; além de serem capazes de coordenar a comunicação química de quorum sensing entre células, fazendo com que haja a troca de genes, alcançando assim, a estabilidade física (DECHO; GUTIÉRREZ, 2017).

Muitas vezes este biofilme pode ser composto por diversos grupos taxonômicos, como as algas, fungos, bactérias, archeas, protozoários e vírus. Os biofilmes possuem alta dinamicidade que os permitem se adaptar rapidamente as mudanças (POLST et al., 2018).

A formação do biofilme pelas bactérias passa por três fases distintas, são elas a fixação; a maturação e a liberação (Figura 4) (KHWECK; AMER, 2018).

A utilização destes consórcios bacterianos apresenta algumas vantagens para a degradação dos pesticidas em relação ao uso de cepas isoladas, pois estes consórcios possuem características metabólicas complementares,

permitindo a divisão de trabalho e estabelecendo uma cooperação sintrófica que leva ao aumento da capacidade de degradação (ALEXANDRINO et al., 2021).

Já foram relatadas a capacidade de degradação dos fungicidas fluorados epoxiconazol e fludioxonil, por um consórcio bacteriano composto por *Pseudomonas*, *Ochrobactrum*, *Comamonas*, *Rhodobacter*, *Hydrogenophaga*, *Azospirillum*, *Methylobacillus*, *Acinetobacter* e *Pannonibacter* (ALEXANDRINO et al., 2020).

Consórcios formados por *Agrobacterium tumefaciens* cepa ECO1, *Cellulosimicrobium funkei* cepa ECO2, *Shinella zoogloeoides* cepa ECO3 e *Bacillus aryabhatai* cepa ECO4 se mostraram eficientes na degradação de clorpirifós, degradando 100% em 6 dias, mostrando mais rapidez do que as cepas isoladas. (UNIYAL; SHARMA; KONDAKAL, 2021).

Outro consórcio bacteriano composto por 21 espécies, dentre elas a mais abundante *Pseudomonas nitroreducens* foi eficiente da degradação de atrazina, carbofurano e glifosato em uma taxa de mais de 90% (GÓNGORA-ESCHEVERRÍA et al., 2020).

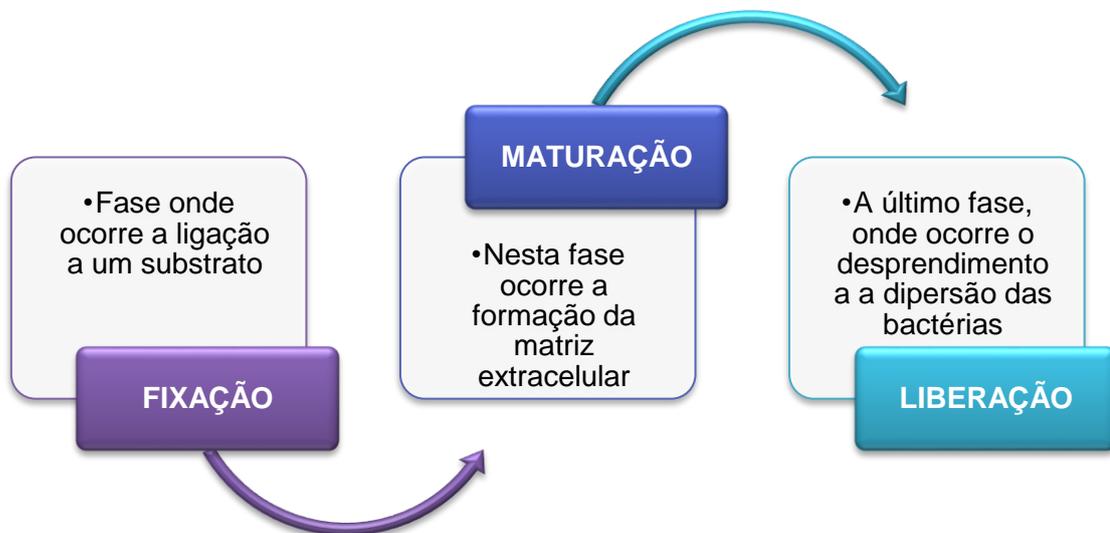


Figura 4. As três fases da formação do biofilme. Fonte: Autoras.

3.5. Quorum sensing

Como já exposto, os microrganismos, assim como as bactérias, podem apresentar diferentes respostas quando em contato com pesticidas,

principalmente em razão do estresse causado. Entre estes há que se destacar a formação de biofilmes e comunicação *quorum sensing*.

Portanto, numa definição menos complexa e sintetizada, tem-se por quorum sensing um sistema de comunicação intra e interespecies de microrganismos, baseado na emissão de estímulos e respostas dependentes da densidade populacional (SOLA et al, 2012).

Ainda de forma conceitual, *quorum sensing* pode ser definido como um mecanismo de comunicação entre bactérias, através da produção, liberação, acúmulo e detecção de pequenas moléculas químicas sinalizadoras, chamadas de auto indutores através de membranas bacterianas (MUKHERJEE; BASSLER, 2019). Este sistema de linguagem permite a coordenação do comportamento bacteriano em relação ao meio ambiente, regulando a expressão de genes especializados, em resposta à densidade populacional, além da intervenção em diversos processos fisiológicos como a diferenciação celular e fluxo de nutrientes, a bioluminescência, indução de fatores de virulência em patógenos de plantas e animais, biossíntese de antibióticos e a formação de biofilmes (SCHAUDER & BASSLER, 2001; RUMJANEK et al., 2004; AMMOR et al., 2008; BAI & RAI, 2011).

As bactérias gram-negativas utilizam pequenas moléculas como auto indutores, os receptores de auto indutores podem ser de dois tipos; fatores de transcrição citoplasmático ou sensores de histidina quinase. Já as bactérias gram-positivas utilizam oligopeptídeos como auto indutores e sensores de histidina quinase como receptores. Este complexo auto indutor-receptor formado é responsável por direcionar a expressão de genes alvo dependentes de quorum-sensing (MUKHERJEE; BASSLER, 2019).

Acredita-se também que este sistema de comunicação celular desempenhe funções importantes na ecologia microbiana de alimentos, tanto na deterioração destes produtos quanto na multiplicação de patógenos e produção de toxinas (SOLA et al, 2012).

A cepa CMA55 da bactéria *Pseudomonas fluorescens* foi capaz de apresentar um sistema de resposta frente aos herbicidas saflufenacil e glifosato. Esta cepa apresentou moléculas autoindutores que possivelmente estão relacionadas ao controle da produção de EROs. Além disso esta mesma cepa respondeu ao estresse causado pelos herbicidas formando biofilmes e ativando

enzimas antioxidantes sob a sinalização de moléculas de quorum sensing (FREITAS et al., 2021).

Assim, partindo do conceito de que consórcios bacterianos ou microbianos são microrganismos aquáticos e do solo, principalmente bactérias e fungos atuando em conjunto para a degradação de uma matéria, percebe-se que quando organizados em biofilmes e mantendo-se em comunicação Inter espécies pela sinalização química de quorum sensing é possível utilizá-los na biorremediação para o tratamento de contaminantes pelo uso de pesticidas.

4. Conclusão

Ainda que o uso de pesticidas na agricultura se mostre de grande importância nos dias de hoje, não se pode negar o fato de que estes causam grandes prejuízos para os chamados organismos não-alvos.

As bactérias possuem seus próprios sistemas de respostas, a fim de tentar minimizar os danos causados por estes xenobióticos. Atualmente, tais sistemas estão sendo cada vez mais explorados pela ciência, visto que possuem um grande potencial biotecnológico na biodegradação e biorremediação dos pesticidas presentes na natureza.

O potencial das cepas bacterianas isoladas teve grande atenção por longos anos, porém, constatamos que os consórcios bacterianos formados por biofilmes e seu sistema de comunicação química de *quorum sensing* apresentam vantagens em relação aos isolados, e, portanto, necessitam de cada vez mais estudos, para que futuramente possam ser utilizados como produtos biotecnológicos eficientes para o meio ambiente.

5. Referências

ABRAHAM, J.; SILAMBARASAN, S. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol using a novel bacterium *Ochrobactrum* sp. JAS2: A proposal of its metabolic pathway. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 126, p. 13–21, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2015.07.001>

ABU KHWEK, A.; AMER, A. O. Factors mediating environmental biofilm formation by *Legionella pneumophila*. **Frontiers in Cellular and Infection Microbiology**, v. 8, n. 38, p. 1–10, 2018. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2018.00038>

ALEXANDRINO, D. A. M. et al. Microbial degradation of two highly persistent fluorinated fungicides - epoxiconazole and fludioxonil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, n. March, p. 122545, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122545>

ALEXANDRINO, D. A. M. et al. Combining culture-dependent and independent approaches for the optimization of epoxiconazole and fludioxonil-degrading bacterial consortia. **Microorganisms**, v. 9, n. 10, 2021. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9102109>

AMMOR, M. S.; MICHAELIDIS, C.; NYCHAS, G. J. Insights into the role of quorum sensing in food spoilage. **Journal of Food Protection**, v. 71, n. 7, p. 1510-25, 2008. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-71.7.1510>

ANDRONIC, L.; VLADSCU, A. Synthesis , Characterisation , photocatalytic activity , and aquatic toxicity evaluation of TiO₂ nanoparticle. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3197, p. 1–14, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11123197>

BAI, A. J.; RAI, V. R. Bacterial quorum sensing and food industry. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, n. 3, p. 183-193, 2011. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00150.x>

BIANCHI, E. et al. Monitoring the genotoxic and cytotoxic potential and the presence of pesticides and hydrocarbons in water of the Sinos River Basin, Southern Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 72, n. 3, p. 321–334, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00244-016-0334-0>

BRASIL. Decreto nº 4.074, de Janeiro de 2002. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm (Acesso em: 22 de dezembro de 2021).

BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de Julho de 1989. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm (Acesso em: 22 de dezembro de 2021).

DAMALAS, C. A.; KOUTROUBAS, S. D. Farmers' exposure to pesticides: Toxicity types and ways of prevention. **Toxics**, v.4, n.1, p.1-10, 2016. <https://doi.org/10.3390/toxics4010001>

DECHO, A. W.; GUTIERREZ, T. Microbial extracellular polymeric substances (EPSs) in ocean systems. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, n. 922, p. 1–28, 2017. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00922>

DOBRZANSKI, T. et al. *Bacillus megaterium* strains derived from water and soil exhibit differential responses to the herbicide mesotrione. **PLOS ONE** 2018; 13(4): e.0196166. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196166>
FAO. <https://www.fao.org/sustainable-development-goals/indicators/211/en/> (Acesso: 07 de janeiro de 2022).

FERREIRA, J.G.L.; TAKARADA, W.H.; ORTH, E.S. Waste-derived biocatalysts

for pesticide degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. n. p., 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127885>

FREITAS, P.N. et al. Specific quorum sensing molecules are possibly associated with responses to herbicide toxicity in a *Pseudomonas* strain. **Environmental Pollution**, v. 289, p.1-7, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117896>

GÓNGORA-ECHEVERRÍA, V. R. et al. Pesticide bioremediation in liquid media using a microbial consortium and bacteria-pure strains isolated from a biomixture used in agricultural areas. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 200, p. 1-8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110734>

IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil**. Brasília. 2010. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/livros/produtosagrotoxicoseafinscomercializadosem2009nobrasildigital.pdf> (Acesso em 22 de dezembro de 2021).

KASMI-BELOUZIR, T. et al. Effect of acid treated HY zeolites in adsorption of mesosulfuron-methyl. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 19, n. 2, p. 1435–1445, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40201-021-00698-7>

LEMIRE, J. et al. Metabolic defence against oxidative stress: the road less travelled so far. **Journal of Applied Microbiology**, v. 123, n. 4, p. 798–809, 2017. <https://doi.org/10.1111/jam.13509>

LI, M. et al. Insight into the Characteristics and new mechanism of nicosulfuron biodegradation by a *Pseudomonas* sp. LAM1902. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 826–837, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b06897>

LOURTHURAJ, A. A.; HATSHAN, M. R.; HUESSIEN, D. Biocatalytic degradation of organophosphate pesticide from the wastewater and hydrolytic enzyme properties of consortium isolated from the pesticide contaminated water. **Environmental Research**, v. 205, p. 1-6, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112553>

MAGNOLI, K. et al. Herbicides based on 2,4-D: its behavior in agricultural environments and microbial biodegradation aspects. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 31, p. 38501–38512, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10370-6>

MUKHERJEE, S.; BASSLER, B. L. Bacterial quorum sensing in complex and dynamically changing environments. **Nature Reviews Microbiology**, v. 17, n. 6, p. 371–382, 2019. <https://dx.doi.org/10.1038%2Fs41579-019-0186-5>

NAGAI, T. Ecological effect assessment by species sensitivity distribution for 38 pesticides with various modes of action. **Journal of Pesticide Science**, v. 46, n. 4, p. 366–372, 2021. <https://doi.org/10.1584/jpestics.D21-034>

NASCIMENTO, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde The chemistry of pesticides in the environment and health. **Revista Mangaio Acadêmico**, v. 1, n. 1, p. 54–61, 2016. ISSN 2525-2801

PILEGGI, M.; PILEGGI, S. A. V.; SADOWSKY, M. J. Herbicide bioremediation: from strains to bacterial communities. **Heliyon**, v. 6, n. 12, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05767>

POLST, B. H. et al. Hydrodynamics alter the tolerance of autotrophic biofilm communities toward herbicides. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, n. 2889, p. 1–12, 2018. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02884>

PRIONE, L. P. et al. GST activity and membrane lipid saturation prevents mesotrione-induced cellular damage in *Pantoea ananatis*. **AMB Express**, v. 6, n. 70, 2016. <https://doi.org/10.1186/s13568-016-0240-x>

RAFFA, C. M.; CHIAMPO, F. Bioremediation of agricultural soils polluted with pesticides: A review. **Bioengineering**, v. 8, n. 92, p. 1-29 2021. <https://doi.org/10.3390/bioengineering8070092>

RAJ, A.; KUMAR, A.; DAMES, J. F. Tapping the role of microbial biosurfactants in pesticide remediation: an eco-friendly approach for environmental sustainability. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, p. 1-21, 2021. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.791723>

RICHARDSON, J. R. et al. Neurotoxicity of pesticides. **Acta Neuropathologica**, v. 138, n. 3, p. 343-362, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00401-019-02033-9>

ROVIDA, A. F. DA S. et al. Herbicides Tolerance in a Pseudomonas Strain Is Associated With Metabolic Plasticity of Antioxidative Enzymes Regardless of Selection. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, p. 1–15, 2021. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.673211>

RUMJANEK, N. G.; FONSECA, M. C. C. XAVIER, G. R. Quorum sensing em sistemas agrícolas. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, ed. 33, 2004.

SANTOS, M. I. S. et al. Pendimethalin biodegradation by soil strains of *Burkholderia* sp. and *Methylobacterium radiotolerans*. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 93, p. 1–9, 2021. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202120210924>

SCHAUDER, S.; BASSLER, B. L. The languages of bacteria. **Genes & development**, v.15, n. 12, p.1468-1480, jun. 2001. <http://www.genesdev.org/cgi/doi/10.1101/>

SHAHID, M.; KHAN, M. S. Tolerance of pesticides and antibiotics among beneficial soil microbes recovered from contaminated rhizosphere of edible crops. **Current Research in Microbial Sciences**, v. 3, p. 1-14, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100091>

SOLA, M. C. et al. mecanismos de quorum sensing e sua relevância na microbiologia de alimentos. **Enciclopédia biosfera**, v.8, n. 14, p. 1419-1441, 2012. Disponível em: <https://conhecer.org.br/ojs/index.php/biosfera/article/view/3965>. (Acesso em: 10 de janeiro de 2022).

SOOKHTANLOU, M.; ALLAHYARI, M. S.; SURUJLAL, J. Health Risk of Potato Farmers Exposed to Overuse of Chemical Pesticides in Iran. **Safety and Health at Work**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.shaw.2021.09.004>

UNIYAL, S.; SHARMA, R. K.; KONDAKAL, V. New insights into the biodegradation of chlorpyrifos by a novel bacterial consortium: Process optimization using general factorial experimental design. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 209, p. 1-10, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111799>

WHO – World Health Organization. **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2019**. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240005662> (Acesso em: 23 de dezembro de 2021).

YANG, L.; ZHANG, Z. Degradation of six typical pesticides in water by VUV/UV/chlorine process: Evaluation of the synergistic effect. **Water Research**, v. 161, p. 439–447, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.021>

YANG, L.; ZHOU, J.; FENG, Y. Ultrasonics Sonochemistry Removal of pesticide residues from fresh vegetables by the coupled free chlorine / ultrasound process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 82, p. 1-9, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105891>

ZHU, J. et al. Characteristics of two terbutylazine-degrading bacteria and the construction of a live bacterial agent for effective degradation of terbutylazine in soil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 94, n. 1, p. 1–10, 2022. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202220200658>

Autores

Paola Pereira Constantin, Loraya Yaskara Antonechen Gonçalves

Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental. Universidade Estadual de Maringá. Emails: paolaconstantin@gmail.com, pg403634@uem.br, lorayabento@gmail.com, pg54931@uem.br

Biodegradação e biorremediação de efluentes têxteis (corantes sintéticos)

Josiane Rodrigues Rocha da Silva, Lilian Gavazzoni, Ana Paula Ferreira, Gabriel Dorozo Bersanette, Rosane Marina Peralta

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c6>

Resumo

A degradação ambiental advinda das mais diferentes fontes poluentes, tem causado grande desequilíbrio e consequências nocivas para os seres vivos. As indústrias têxteis têm apresentado grande importância econômica, porém também contribuem amplamente com a contaminação ambiental, que em sua maioria são resíduos oriundos dos corantes sintéticos. Dos corantes empregados na indústria têxtil, os azo corantes são os mais utilizados, pois apresentam resultado ideal no tingimento, baixo custo, facilidade de aplicação e a variedade de cores. Apesar das exigências da legislação atual quanto às normas para o tratamento de efluentes, ainda existe a descarga de resíduos tóxicos proveniente das indústrias têxteis, liberados diretamente no ambiente, que afetam negativamente o ecossistema aquático. Desta forma a biorremediação vem ganhando cada vez mais importância, por ser considerada alternativa ecologicamente correta na degradação de efluentes com corantes têxteis, devido aos menores custos em sua aplicação, à sua elevada eficiência e por apresentarem uma menor poluição secundária. Diversos organismos como bactérias e fungos, possuem atividades catalíticas específicas que podem ser utilizadas para recuperar ambientes contaminados, devido ao potencial enzimático sintetizado por eles, como as enzimas ligninolíticas, lacases, manganês peroxidases e lignina peroxidases. Para o futuro próximo, espera-se que o potencial biorremediador e biotecnológico possa ser aplicado em larga escala, cujo objetivo é amenizar e/ou erradicar o uso de métodos químicos, viabilizando a saúde dos seres vivos presentes em águas residuais têxteis.

Palavras chaves: Indústria têxtil, Xenobióticos, Microrganismos, Enzimas ligninolíticas.

Abstract

The environmental degradation coming from the most different pollutant sources has caused great unbalance and harmful consequences for the life on earth. The textile industries have presented great economic importance, but they have also contributed widely to the environmental contamination, which is composed mainly by residues derived from synthetic dyes. Of the dyes used in the textile industry, the azo dyes are the most used, because they present ideal results in dyeing, low

cost, easyness to use and in the variety of colors. Despite the requirements of the current legislation regarding the standards for the treatment of effluents, there is still discharge of toxic waste by the textile industries. Direct release into the environment negatively affects the aquatic ecosystem. In this way bioremediation has been gaining more and more importance, as it represents an ecologically correct alternative for the degradation of the effluents from the textile industry. This occurs because of the lower costs in its application, its high efficiency and because it presents less secondary pollution. Several organisms, such as bacteria and fungi, have specific catalytic activities that can be used to recover contaminated environments. This is due to their enzymatic potential which consists in the ligninolytic enzymes laccase, manganese peroxidase and lignin peroxidase. For the near future, it is expected that bioremediation and biotechnological potential can be applied on a large scale with the aim at mitigating and/or eradicating the use of chemical methods. This would be highly beneficial to the organisms living in textile wastewater.

Keywords: Textile industry, Xenobiotics, Microorganisms, Lignolytic enzymes.

1. Introdução

A contaminação das águas pode ser considerado um dos maiores problema ambientais da atualidade, devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial, sendo que o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a sua grande capacidade de poluição, gerando grandes volumes de efluentes, tendo como consequência a produção e disponibilidade de diversas substâncias potencialmente tóxicas e a geração de subprodutos nocivos ao ambiente.

Mais de 700.000 toneladas de corantes são produzidas anualmente para uso nas indústrias têxteis (BURKINSHAW; SALIHU, 2013). Durante a produção e consumo, cerca de 10% destes corantes são descartados em efluentes, causando diversos problemas ambientais (GHAZI MOKRI et al., 2015).

No Brasil, assim como na maioria dos países da América Latina, a avaliação da qualidade de um efluente baseava-se apenas em suas características físico-químicas, porém, em 2005 foi publicada a Resolução CONAMA nº 357, impõem padrões para lançamento de efluentes industriais, levando em consideração o potencial tóxico desse efluente (BRASIL, 2005). Desta forma, em 2011, foi publicada a Resolução nº 430 do CONAMA, que altera e complementa a Resolução nº 357, estabelecendo parâmetros de toxicidade e exigindo o cumprimento das exigências, pelos órgãos ambientais estaduais,

(BRASIL, 2011), contudo o Brasil é um dos poucos países que ainda não possui uma norma específica para efluentes têxteis, (ABIT, 2015).

Alguns países, já possuem regras, quanto a toxicidade de substâncias têxteis, como por exemplo, nos EUA existe a norma CPSIA (The Consumer Product Safety Improvement Act), na Europa existe REACH (Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances), e no Japão também há um controle rígido quanto a utilização de substâncias nocivas em têxteis (ABIT, 2015). Entretanto as legislações sobre a questão de lançamentos de efluentes, podem mudar, de acordo com cada País ou até mesmo de cada estado, sendo mais ou menos flexíveis, estabelecendo na maioria das vezes, limites de DQO e DBO para liberação de efluentes em corpos d'água.

Segundo a Gotex (2020), atualmente, mais que 50% de toda produção têxtil, vem da China, sendo as demais produções provenientes da Índia, EUA, Paquistão e Brasil em 5º lugar, com 2,40% da produção, em um setor que cresce continuamente, aumentando também a degradação ambiental, portanto são necessários meios de tratamento e recuperação desses efluentes, um desses meios é a biorremediação.

Desta forma o objetivo deste trabalho foi revisar aspectos relacionados à biodegradação/biorremediação de efluentes têxteis, discorrendo sobre os corantes têxteis e suas implicações no ambiente, o processo de biodegradação, microrganismos utilizados, enzimas lignolíticas e panorama mundial da utilização da biotecnologia para o processo de biorremediação.

2. Metodologia

Para a seleção dos artigos, e-books, teses, dissertações, entre outros, foram realizadas pesquisas em bases de dados online, sendo elas: Google Acadêmico, ScienceDirect, Scopus, Web of Science, Scielo, periódicos da Capes. Foram utilizados descritores em português (efluentes têxteis, biorremediação, biodegradação, microrganismos biorremediadores) e em inglês (textiles efluentes, bioremediation, biodegradation, bioremediator microorganisms) preferencialmente entre os anos de 2011 a 2021.

3. A indústria têxtil e o meio ambiente

3.1 História da indústria Têxtil

As primeiras fibras utilizadas pelo homem na antiguidade foram o linho e algodão, e as de origem animal a lã e a seda. Estas matérias primas eram utilizadas como proteção para o homem. Os primeiros tecidos surgiram através do manuseio das fibras com os dedos, entrelaçando os fios criando assim os primeiros cestos e os primeiros têxteis, sendo considerado uma das artes mais antigas do homem (PEZZOLO, 2019).

De acordo com Costa (2000), o primeiro documento que comprova a manufatura de tecidos no Brasil é a carta de Pero Vaz de Caminha, onde há referência a “uma mulher moça com um menino ou menina ao colo, atado com um pano não sei de quê aos peitos”. Portanto os índios já manufaturavam o algodão antes da chegada dos portugueses (STEIN 1979).

A Revolução industrial aconteceu na Inglaterra, por volta de 1760, foi um período de grandes transformações na maneira como os produtos eram feitos. Nesse momento, foi quando se iniciou o uso de máquinas para a confecção de tecidos e a área têxtil passou a ser o setor de maior lucro no país. (SILVEIRA e SANTANA, 1990).

No início do período colonial brasileiro havia uma rentável cultura algodoeira no norte e nordeste do país, e diversas manufaturas têxteis que iniciavam um processo de industrialização, porém somente no final do século XIX a indústria têxtil brasileira se desenvolveu de fato, com a suspensão das tarifas alfandegárias sobre a importação de maquinário que serviu de estímulo para a criação de tecelagem e fiação de algodão (FUJITA e JORENTE, 2015).

Assim como a manufatura de tecidos, os corantes existem desde o princípio da civilização, utilizado pelo homem há mais de 20 mil anos, sendo o negro-de-fumo o primeiro corante conhecido pela humanidade. A presença de corantes foi detectada também em mostras de tecidos proveniente de tumbas egípcias, datadas de 2500 a.c. (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Até meados do século XIX todos os corantes eram derivados de substâncias naturais extraídos de plantas ou animais (GUARATINI; ZANONI, 2000). O primeiro corante sintético foi descoberto inesperadamente por William H. Perkin em 1856. O corante chamado de Malva, foi obtido através da interação

da fenilamina e o dicromato de potássio, formando uma solução púrpura intensa. Essa descoberta foi o primeiro passo para a produção de corantes sintéticos em grande escala, proporcionando também uma corrida dos químicos para conseguir sintetizar e comercializar outros tipos de corantes (REZENDE et al., 2004).

3.2. Relação da indústria têxtil com o meio ambiente

O setor têxtil assim como nos primórdios da industrialização, continua desempenhando um importantíssimo papel na economia, sendo responsável por grande parte dos recursos monetários do país e do mundo, porém, os resíduos das atividades industriais têxteis provocam grandes problemas ao meio ambiente, em especial aos recursos hídricos, (PEZZOLO, 2019).

Dentre esses resíduos, pode-se mencionar os efluentes descartados, que se caracterizam por apresentar elevada e variada carga de compostos químicos, destacando-se os corantes têxteis, que são os principais responsáveis pela poluição ambiental, desta atividade econômica, (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos é a falta de tratamentos dos efluentes têxteis, que muitas vezes são descartados nos corpos d'água sem nenhum tipo de cuidado, visto que os corantes são os resíduos predominante nesses efluentes, sendo compostos de difícil degradação e altamente tóxicos para os organismos, causando graves problemas ambientais (PIZATO et al., 2017).

A contaminação dos recursos hídricos por corantes têxteis interfere em vários processos biológicos, físicos e químicos do meio aquático, um dos problemas é a diminuição da capacidade da realização da fotossíntese, devido à presença de substâncias que dificultam a passagem da radiação solar, além das propriedades mutagênicas de diversas substâncias químicas (BRITO et al., 2018; QADRI e FAIQ, 2020).

Desta forma o impacto ambiental causado pelas indústrias têxteis tem estimulado mudanças na gestão das mesmas, onde o uso de novas ferramentas é necessário, com o intuito de minimizar estes impactos (MOURA, et al., 2015).

3. 4. Corantes têxteis

Os corantes são compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz no espectro visível de 400–700 nm, possuem pelo menos um cromóforo, que é responsável pela cor, possuem ainda uma estrutura com ligações duplas e simples alternadas e exibem ressonância de elétrons, que é uma força estabilizadora de compostos orgânicos (PANDE et al., 2019). Além dos cromóforos, a maioria dos corantes também contém grupos conhecidos como auxiliares de cor, cujos exemplos são os grupos: ácido carboxílico, ácido sulfônico, amino e hidroxila, (SILVA, 2012).

Os corantes orgânicos podem ser dividido em, corantes e pigmentos. Os corantes são solúveis em água ou em um solvente orgânico, enquanto os pigmentos são insolúveis nos dois tipos de meios líquidos (COLOUR INDEX 2015).

De acordo com Zanoni e Yamanaka (2016), a fixação da molécula do corante às fibras ocorre através de reações químicas, e pode envolver basicamente quatro tipo de interações: interações iônicas, interações de hidrogênio, interações covalentes e interações de Van der Waals.

- **Interações iônicas:** baseada em interação entre o centro positivo dos grupos aminos e carboxilato presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante.
- **Interações de hidrogênio:** ocorrem entre átomos de hidrogênio covalente, ligados a molécula do corante e pares de elétrons livre de átomos doadores em centros presentes na fibra.
- **Interações covalentes:** proveniente da ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra.
- **Interações de Van der Waals:** representam a atração entre as moléculas de compostos não polares, quando estas se aproximam suficientemente. Devido a força de atração ser proporcional à área de possível contato, as moléculas se ligam às fibras, por causa da força de atração similar.

3.5. Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados conforme sua estrutura química ou ainda de acordo com a forma de fixação da molécula do corante à fibra têxtil (MOSCOFIAN, 2009). Segue os principais grupos de corantes, de acordo com a forma de fixação:

Corantes Reativos - São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona, como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila, como grupos reativos;

Corantes Diretos - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem desse grupo de corante é o alto grau de fixação na fibra do tecido e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito. (SILVA, 2012).

Corantes Ácidos - O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação;

Corantes Azóicos - São corantes orgânicos sintéticos, insolúveis em água, caracterizados pela presença de um ou mais grupos do tipo azo (-N=N-) associado a anéis aromáticos. Na indústria têxtil, os corantes azóicos são utilizados principalmente na coloração de fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster, onde durante o processo de tingimento, o corante é sintetizado diretamente sobre a fibra, resultando em alta fixação e elevada resistência à degradação (SILVA, 2012).

Corantes a Cuba - É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém, durante o processo de tintura, eles são reduzidos

com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra;

Corantes de Enxofre - É uma classe de corantes que, após a aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água. Estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos;

Corantes básicos (catiônicos) – as ligações iônicas são formadas entre o cátions da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra, sendo fortemente ligados e não migram facilmente. Possuem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam uma cartela de cores ilimitada.

Corantes Dispersivos - Constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micras). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose;

Corantes Pré- Metalizados - São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito;

Corantes Branqueadores - As fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada, por absorver luz, particularmente na faixa de baixo comprimento de onda.

Na Tabela 1 podemos observar os principais tipos de substratos, os métodos de aplicação, os grupos cromóforos e alguns aspectos relevantes do tingimento das principais classes de corantes.

Tabela 1. Classificação de corante têxtil de acordo com a aplicação.

Classe	Principais tipos de substrato	Métodos de aplicação	Cromóforos relacionados	Principais características do tingimento
Reativos	Poliamida, lã, seda e Algodão.	Os sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH.	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina	Alta solubilidade, resistência à lavagem; processos de tingimento simples e cores brilhantes
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals, em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos	Azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno	Alta solubilidade; alto rendimento no tingimento; melhorado pelo uso de eletrólitos, e pelas duplas ligações conjugadas na estrutura do corante.
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de junção solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel	Azo	Alto padrão de fixação; alta resistência à luz e umidade
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicada com alta temperatura e pressão, com auxílio de agentes dispersantes.	Azo, antraquinona, nitrito, estirilico, benzodifuranona	Proporciona custo baixo, insolúvel em água e não iônicos; possui ampla gama de tonalidades, resistência à lavagem e a luz.
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio	Azo (inclusive azo metalizado), antraquinona, trifenilmetano, triarilmetano, azina, xanteno, nitrito e nitroso	Podem ser de 3 tipos: apresentam-se como corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos e por esta razão solúveis em água e que conferem a carga negativa ao corante; extensa gama de coloração e boa fixação
À Tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditionito de sódio em meio alcalino.	Antraquinona, indigoides e tioindigoides	Conhecidos como corantes Vat; boa fixação com cores sólidas, porém baixa resistência a lavagem.
À Cuba	Algodão, viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos a forma leuco com ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes. Após interação com fibra são oxidados e quando em contato com ar fixando-se à mesma.	Estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto originadas após tionação de intermediários orgânicos contendo grupos nitrito e amino.	Insolúveis em água; fornecem tons preto, verde oliva, azul marinho e marrom; baixo custo; boa fixação e resistência a lavagem, porém a tintura gera resíduos tóxicos
Pré-Metalizados	Lã, couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente.	Azo e antraquinona	Cores diferenciadas em função do mordente; formação de complexo metálico; rejeitos tóxicos
Branqueadores óptico	Aplicado a todas as fibras	As fibras têxteis sofrem inicialmente tratamento para descolorimento e ficam com tonalidade amarelada, necessitando de tratamento com corantes brancos que neutralizam o tom amarelo.	Estilbenzenos, coumarina, naltalamida, pirazol, moléculas com grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benênicos, naltalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	Estas fibras quando expostas a radiação UV brilham no escuro; estes corantes provocam reações alérgicas e rejeitos tóxicos.
Catiônico	Lã, seda, algodão, couro e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	fixação do corante à fibra acontece através dos sítios catiônicos do corante com os sítios aniônicos da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio.	Polimetina, di e triarilmetina, antraquinona e azo	O termo "corantes básicos" é também usado para esta classe; são corantes solúveis em água; apresentam vasta variedades de cores; apresentam brilho, pouca resistência à luz; boa resistência à umidade, bom rendimento; baixo custo

Adaptado de: Zanoni e Yamanaka (2016).

3.6. Efluentes da indústria têxtil e sua toxicidade

Os efluentes têxteis interferem, totalmente, na qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos e da água para consumo humano (ALVIM et al., 2011). Por serem altamente coloridos o seu lançamento sem tratamento adequado nos corpos d'água em maior ou menor nível de concentração fatalmente interferirá na absorção de luz e oxigênio pelas plantas e animais aquáticos (GUARATINI e ZANONI, 2000). Para o tingimento de 1 kg de algodão, a indústria têxtil utiliza entre 0,6 a 0,8 Kg de NaCl, 30 a 60 g de corante e 70 a 150 L de água, resultando em águas residuais indesejáveis, devido a possibilidade de causar sérios problemas ambientais, por estarem associadas à corantes e seus produtos de decomposição (KUMAR, RAUT e BANDYOPADHYAY, 2016).

Além disso, por terem potencial de acumulação no meio, em razão da presença de metais e a outras substâncias nocivas provenientes dos produtos químicos empregados nos seus processos, seu descarte incorreto contribui para a contaminação dos mananciais e da água que é distribuída à população (GOMES et al., 2012; GUARATINI e ZANONI, 2000). Esses efluentes, possuem contaminantes quimicamente estáveis e de difícil degradação. São constituídos por uma elevada carga orgânica, sólidos suspensos e dissolvidos, vestígios de metais pesados como cromo (Cr), arsênio (As), cobre (Cu) e zinco (Zn) e por uma forte coloração, devido à presença de corantes que não se fixam à fibra dos durante os processos de tingimento (RAJASIMMAN, BABU e RAJAMOHAN, 2017; SANTHANAM et al., 2017; KULKARNI et al., 2018).

Os rejeitos de corantes de indústrias têxteis são majormente tóxicos, estudos recentes enfatizaram o efeito cancerígeno e propriedades mutagênicas dos corantes (KARTHICK et al., 2018), eles pode causar doenças alérgicas (CALISKANER et al.; 2011), e respiratórias (LEME et. al., 2015), doenças renais, dermatite, demência, diarreia, entre outras, pode se propagar através de água contaminada (KHAN e GHOURI 2011), além da perda da biodiversidade aquática, os corantes recalcitrantes ainda podem se acumular nos tecidos adiposos de animais aquáticos, principalmente peixes, que quando consumidos por humanos, levam à bioacumulação de substâncias no organismo (PANDE et al., 2019).

Os corantes sintéticos utilizados nas indústrias representam um grupo grande e complexo de compostos orgânicos que se diferem em origem, propriedade química e/ou física e nos processos de aplicação nos setores industriais (PAZ et al., 2017). A família dos azos corantes representa 70% de todo corante sintético que é produzido mundialmente. São compostos aromáticos complexos, com estrutura molecular grande, preparados pelo acoplamento entre um composto diazônio e uma anilina, fenol ou outro composto aromático. Possuem alto grau de estabilidade química, biológica e fotocatalítica, bem como resistência à ação do tempo, exposição à luz solar, microrganismos, água e sabão. A maioria é cancerígeno e/ou mutagênico para os seres humanos, fauna e flora (ALMEIDA, 2018).

3.7. Remazol Brilliant Blue R (RBBR - $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$)

Dentre os corantes sintéticos, um dos mais importantes utilizados na indústria têxtil é o RBBR, composto derivado do antraceno e representa uma classe importante dos organopoluentes tóxicos e recalcitrantes (PALMIERI, CENNAMO e SANNIA, 2005; RAHMAT e ALI, 2016). É um corante solúvel em água, com um bom equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico e com grupos β -sulfaetilsulfonil reativos.

O RBBR foi um composto bastante utilizado no setor têxtil devido a sua característica em apresentar baixa degradabilidade e fácil aplicabilidade (TORGUT et al., 2017). Esse corante pode ser aplicado em tecidos como nylon, lã e seda, fornecendo uma ampla variedade de cores e tons brilhantes aos tecidos. Além disso, pode ser utilizado no tingimento de papel e couro, na indústria de alimentos, cosméticos e plásticos (RAHMAT; ALI, 2016).

Devido à estabilidade da sua composição química, esse corante não é facilmente degradado por produtos químicos ou processos físicos convencionais, sendo caracterizado como um organopoluente potencialmente tóxico e carcinogênico (RAHMAT; ALI, 2016). Entretanto, processos de degradação biológica utilizando microrganismos como os fungos, podem contribuir para a transformação deste poluente em intermediários menos tóxicos para o ambiente (ORZECOWSKI et al., 2018).

3.8. Corantes azo

São os corantes mais utilizados nas indústrias têxteis, no entanto possuem difícil degradabilidade devido à ligação $-N=N-$, sendo classificados de acordo com o número de grupos azo presentes, monazo, diazo, triazo e poliazo, em altas concentrações ocasiona problemas respiratórios e danos ao ambiente (GOUD et al., 2020).

O amplo uso dessas substâncias tem sido atribuído à sua estrutura molecular, visto que a presença de cadeias orgânicas aromáticas e uma variedade de outros átomos que são usados na síntese atuam como estabilizadores de dupla ligação entre nitrogênios. Essas características contribuem para a durabilidade e versatilidade da molécula, possibilitando uma pigmentação duradoura e estável, resistência ao oxigênio e variações de temperatura e pH, além de assegurar uma distribuição eletrônica que garante a absorção da luz no espectro visível, fator-chave para a manipulação de corantes (SINGH; SINGH; SINGH, 2015).

As empresas realizam sua remoção dos efluentes através de métodos físicos e químicos, que embora deem resultado também são nocivos ao ambiente e podem gerar reduções tóxicas do corante. Mesmo não sendo muito difundido nas empresas, é desejável optar pela utilização de microrganismos para biodegradação desses compostos, sendo vantajoso por não ocasionar impactos no ambiente.

4. Tipos de tratamento existentes para indústria têxtil

4.1. Processos e consequências do tratamento do rejeito têxtil

Os efluentes têxteis podem ser tratados por processos físicos, químicos e biológicos. Os processos físicos principais são: sedimentação, decantação, adsorção, coagulação, floculação e filtração. Entretanto esses processos podem ter algumas desvantagens, como no caso da coagulação/floculação que geram grande quantidade de lodo tóxico, (ZANONI E YAMANAKA 2016), a adsorção mais usada, por carvão ativado, apresenta alto custo, (SAGGIORO, 2014), contudo uma das principais vantagens da adsorção é a total remoção da molécula do contaminante, não deixando nenhum subproduto tóxico no efluente (DILARRI et al., 2016). A filtração através de membranas, é uma tecnologia

muito usada atualmente, serve para concentrar, purificar e aumentar a qualidade do produto final, (ZANONI E YAMANAKA 2016), porém o alto investimento, e o fato desse processo não conseguir reduzir totalmente o teor de sólidos dissolvidos, torna o reuso da água inexecutável, sendo umas das desvantagens deste tratamento.

Os processos químicos mais comuns são os processos oxidativos, usado para a descoloração, por ser muito simples a aplicação, sendo eles o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hipoclorito de sódio ($NaClO$) e o ozônio (O_3). Existem ainda os processos oxidativos avançados, (POAs), são muito eficientes devido ao alto potencial oxidante dos radicais hidroxilas, (OH), contudo ainda pode ser considerado um sistema com alto custo. (SARATALE et al., 2011).

Os efluentes têxteis podem ser tratados também pelos processos biológicos, com a aplicação de microrganismos, onde a degradação dos corantes podem ocorrer por biossorção ou degradação enzimática, ou ainda pela combinação das duas formas, (SOLÍS et al., 2012), sendo uma alternativa de grande interesse de estudo e desenvolvimento, pois é ambientalmente favorável, economicamente viável.

4.2. Biorremediação/biodegradação

Biorremediação e biodegradação promovem a detoxificação do local ou a remoção de elementos contaminantes, via microrganismos vivos presentes no ambiente, que são capazes de converter as moléculas químicas complexas em moléculas mais simples (BURATINI, 2008; JACQUES, 2010; SOARES et al., 2011). Esses microrganismos utilizam essas moléculas como fonte de carbono, a fim de obter energia necessária ao seu crescimento e manutenção do metabolismo. Através desses processos os microrganismos modificam ou decompõem determinados poluentes, transformando os contaminantes em substâncias inertes ou menos poluentes (BURATINI, 2008; JACQUES, 2010; SOARES et al., 2011). A biodegradação pode levar a mudanças relativamente pequenas na molécula original, como a substituição ou a modificação de um grupo funcional, ou a completa destruição da molécula, tendo como resultado a sua conversão final em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos, processo conhecido como mineralização (BURATINI, 2008).

Organismos de diferentes táxons, como bactérias e fungos, possuem atividades catalíticas específicas que podem ser utilizadas para recuperar ambientes contaminados, devido ao potencial enzimático sintetizado pelos mesmos (BALDANTONI et al., 2017). Estas características funcionais são adquiridas pela comunidade microbiana, através de eventos evolutivos na presença destes compostos tóxicos, fazendo com que o uso destas células microbianas seja considerado promissor em aplicações industriais e processos de biorremediação (PEREIRA; FREITAS, 2012).

Nas últimas décadas, a utilização de microrganismos em processos de degradação de contaminantes, tem sido proposta como uma abordagem promissora para recuperar ambientes poluídos, uma vez que é ecologicamente correta, eficiente e de melhor custo-benefício (BALDANTONI et al., 2017). Assim, a biorremediação surge como uma importante ferramenta voltada à redução e combate da contaminação e poluição de ambientes, sobretudo aqueles afetados por atividades industriais e quando empregados em etapas organizadas é de grande importância para a obtenção de uma maior eficiência nos resultados gerados (LACERDA, NAVONI e AMARAL, 2019).

Esta biotecnologia vem sendo utilizada há anos em vários países e, em certos casos, apresenta menor custo e maior eficiência na remoção dos contaminantes do que as técnicas físicas e químicas, sendo atualmente utilizada em escala comercial no tratamento de diversos resíduos e na remediação de áreas degradadas (BAMFORTH; SINGLETON, 2005; SOARES et al., 2011).

A biorremediação traz várias vantagens para quem adota essa técnica por ser um processo simples, de baixo custo em relação às técnicas já utilizadas, além de poder conduzir à total mineralização, resultando na eliminação permanente dos contaminantes ao invés de apenas transferir o contaminante de um meio para outro; pode ser realizada no local, evitando custos com transportes; por ser mediada por um mecanismo biológico, evita riscos associados com resíduos sintéticos perigosos; é eficiente em meios homogêneos e de textura arenosa e pode ser associada com outros métodos de tratamento por causar poucas mudanças nas características químicas, físicas e biológicas do meio ambiente (ANDRADE et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2016; MATHEUS e MACHADO, 2002).

Já em relação às desvantagens, pode haver a existência de compostos recalcitrantes a biodegradação; o tempo de operação pode ser mais longo, comparado aos métodos físico-químicos de tratamento; a toxicidade do poluente pode inibir a atividade microbiana e a bioconversão dos poluentes pode resultar em produtos mais tóxicos que o composto original (ANDRADE et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2016; MATHEUS e MACHADO, 2002).

No entanto, dependendo da complexidade do objeto contaminado, o sucesso da biorremediação depende de uma equipe multidisciplinar, envolvendo a integração de diversas áreas científicas, como engenharia, microbiologia, ecologia, geologia e química, onde o poluente deve ser analisado para que seja adotada o melhor planejamento nas diferentes etapas do processo (NASCIMENTO et al., 2016).

4.3. Microrganismos utilizados

A consciência acerca dos efeitos nocivos gerados pelos efluentes têxteis resultou no desenvolvimento de estratégias para limpar o ambiente contaminado, principalmente em processos de biorremediação que utilizam microrganismos como agente degradante. Uma alternativa promissora para redução ou eliminação de substâncias tóxicas, ao passo que é um processo de baixo custo e não causa danos ao meio ambiente (KUMAR et al., 2020).

Os microrganismos e suas enzimas podem ser utilizados *in situ* e *ex situ* sem atrapalhar seu desempenho no processo, esses podem atuar em condições aeróbias, anaeróbias e anóxicas, além de utilizar os corantes como fonte de carbono e nitrogênio, para descolorir até mesmo corantes complexos como os do tipo azo (JAMEE & SIDDIQUE, 2019). A remediação mediada por microrganismos, tais como bactérias, fungos, leveduras e microalgas são modulados por dois fatores, ambientais e nutricionais, sendo eles, agitação, oxigenação, pH, temperatura, sais solúveis, suplementos de carbono e nitrogênio, concentração do corante e sua estrutura (VARJANI et al., 2020).

Ocorrendo por adsorção na biomassa, método decorrente de quando o efluente é tóxico, não degradando o corante em fragmentos ou por biossorção, o rejeito recalcitrante é modificado e pode ser totalmente decomposto durante a biodegradação (JAMEE & SIDDIQUE, 2019).

4.3.1. Degradação mediada por bactérias

As bactérias são capazes de degradar os corantes em compostos menos tóxicos através de enzimas oxirredutivas, que quebram as moléculas de forma simétrica ou assimétrica, por meio de desaminação, dessulfonação e hidroxilação, facilitando a decomposição do corante. Enzimas mono e dioxigenase catalisam a incorporação de oxigênio no anel aromático de compostos orgânicos, e os corantes azo, a azoredutase catalisada também por oxigênio, apresenta papel fundamental para descoloração e quebra das ligações azo (LIN et al., 2010).

A enzima azoredutase de *Chromobacterium violaceum* (MTCC nº 2656) possui atividade em corantes do tipo azo, em amaranço, laranja e vermelho de metila, catalisando a reação de oxidação-redução em seu substrato azo. Quando purificada, possui uma atividade superior ao qual é observada durante a considerável redução na absorvância de NADH, demonstrando a degradação do corante, também comprovado através da análise de toxicidade em células de fibroblastos (VERMA et al., 2019).

Pseudomonas aeruginosa DDMZ1-2 é capaz de aumentar a degradação do corante preto reativo refratário 5 (RB5) quando frutose é fornecida como co-substrato, devido ao aumento da secreção e atividade da azoredutase extracelular, dependente das condições de incubação, pH e temperatura, chegando a taxa de 92% de descoloração viabilizando a aplicação em corantes azo refratários (ZHANG et al., 2021).

Diversas espécies de *Bacillus* apresentam potencial biorremediador em efluentes têxteis, como por exemplo, *Bacillus subtilis* extensivamente utilizada na biodegradação do corante vermelho reativo M5B (GUNASEKAR et al., 2013), *Bacillus cohnii* isolado RSK9 na degradação do vermelho do Congo através da enzima azoredutase, lacase, lignina peroxidase e manganês peroxidase (KISHOR et al., 2021) e *Bacillus subtilis* alcalifílico na degradação de corantes como o vermelho reativo, marrom reativo e preto reativo pela atividade enzimática da azoredutase intracelular (KRITHIKA et al., 2021).

As espécies podem atuar em culturas puras, ou seja, apenas uma espécie de bactéria é capaz de remediar os corantes sintéticos presentes no meio, caso sua atuação não for eficiente da forma desejada, seu efeito pode ser sinergizado

inoculando-a com outras bactérias, pressupondo uma possível mineralização do xenobiótico (GUO et al., 2021).

4.3.2. Degradação mediada por fungos

Os fungos apresentam enzimas oxidorreduções extracelulares eficientes na degradação compostos aromáticos e lignina. Fungos filamentosos coletados direto de efluentes têxteis possuem atividade enzimática de amilase, celulase, lacase e lipase, que ajudam na descoloração do corante sintético Remazol Brilliant Blue R (RBBR) tanto em meio sólido quanto em meio líquido, sendo eles *Aspergillus* spp., *Cladosporium* sp., *Penicillium* spp., *Trichoderma* spp., variando de 5-85% na descoloração em concentrações de 500 e 1000 mg/L do composto através da atividade enzimática e adsorção pelo micélio (BERNAL et al., 2021).

Fungos causadores da podridão-branca apresentam um sistema enzimático inespecífico e não estereosseletivo, como a lignina peroxidase (LiP), peroxidase de manganês (MnP) e lacase. *Pleurotus ostreatus* e *Phanerochaete crisosporium* degradam diferentes corantes, como o vermelho ácido 88, preto reativo 5, orange reativo 16 e orange II, com essas enzimas em um potencial de degradação de até 100%, no entanto sua atividade é afetada em diferentes condições externas (ELISASHVILI & KACHLISHVILI, 2009; BELUCCI et al., 2021).

Trichoderma tomentosum é capaz de degradar efluentes têxteis do tipo azo em condições não estéreis graças à ação de enzimas extracelulares como a peroxidase de manganês e lignina peroxidase, com degradação de até 99% dos corantes Acid Red 3, Direct Fast Scarlet 4BS e Direct Turquoise Blue 5B, seja eles de forma isolada ou em conjunto, demonstrando-se um fungo filamentoso promissor para a biorremediação de águas residuais (HE et al., 2018).

A degradação por leveduras de corantes azo formam aminas correspondentes, devido a catalisação da clivagem redutiva dos grupos por enzimas azoredutases, ocorrendo em *Candida oleophila* e *Candida zeylanoides* (JAFARI et al., 2014). *Pichia pastoris* tem capacidade de degradar os corantes Acid Green 1 e Reactive Red 11, em diferentes condições nutricionais

demonstrando eficiência na remoção de cor, capacidade de absorção de corante e bioacumulação (SARAVANAN et al., 2021).

Além disso, a bioprospecção de microrganismos isolados de diferentes lugares, em particular os endófitos são bons degradadores ou estimulantes da biorremediação de corantes têxteis para tratamento de efluentes (AFZAL et al., 2014; LIMA et al., 2007; BULLA et al., 2017). Microrganismos endofíticos são fungos e bactérias que habitam o interior das plantas, principalmente nas partes aéreas, como folhas e caules, sem causar dano ao hospedeiro (AZEVEDO et al., 2000., SANTOS et al., 2019). Podendo ter diferentes atuações, seja no controle de doenças, promoção de crescimento vegetal, produção de metabólitos secundários, ou na biorremediação de áreas poluídas, aos quais têm sido objeto de estudos biotecnológicos (IKRAM et al., 2018; LI et al., 2018).

Compostos que ainda não são degradados por microrganismos, podem apresentar avanço nos estudos biotecnológicos através da identificação de genes desejáveis ou propriedades degradativas de espécies microbianas não cultiváveis através da construção de bibliotecas metagenômicas e, transferência dos mesmos para microrganismos cultiváveis objetivando uma biorremediação aprimorada, assegurando-se de sistemas de contenção dos microrganismos modificados (PAUL et al., 2005; MISHRA et al., 2020).

4.3.3. Enzimas lignolíticas

Dentro da biorremediação de efluentes têxteis, um dos principais resultados a serem esperados é a degradação dos corantes presentes nos corpos hídricos. Para tanto deve ser necessário a utilização de ferramentas para alcançar tal feito, uma das alternativas é a aplicação de enzimas, ou dos microrganismos capazes de sua produção, para que haja a degradação de tais compostos. Dentro dos grupos de enzimas mais utilizados existem as que chamamos de ligninolíticas, que são responsáveis pela degradação de lignina. (JANUSZ et al., 2017).

As enzimas ligninolíticas, ou ligninases, são enzimas que atuam na degradação da lignina por meio de oxirredução. Entre elas, estão as lacases, e peroxidases, com destaque para manganês peroxidases, lignina peroxidases (JANUSZ et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2016). Estas enzimas são extracelulares e apresentam baixa especificidade pelos seus substratos, o que

torna os organismos produtores destas enzimas ainda mais atraentes para o tratamento de resíduos têxteis (NASCIMENTO et al., 2016).

O potencial de aplicação das enzimas ligninolíticas, é amplo, desde setores de biorrefinaria, em processos de deslignificação de biomassa lignocelulósica e detoxificação de compostos inibitórios à sacarificação e fermentação; em biorremediação, atuando na remoção e/ou degradação de poluentes ambientais; em tecnologias de grafting enzimático de biomoléculas em biomateriais, estendendo-se à indústria de alimentos, farmacêutica e biomédica, (SCHNEIDER, 2019).

Os principais produtores de enzimas ligninolíticas são os basidiomicetos causadores de podridão branca, porém os fungos filamentosos, capazes de degradar a parede celular das plantas, também são capazes de produzi-las e têm uma grande vantagem em relação aos basidiomicetos, pois são mais fáceis de serem cultivados e de terem suas enzimas extracelulares obtidas (CORRÊA et al., 2014).

Atualmente novas classes de peroxidases foram identificadas como descolorantes de corantes (DyPs), devido a sua capacidade de oxidar uma variedade de compostos corantes, em particular, corantes de antraquinona, que são pouco oxidados por outras peroxidases (MÄKELÄ et al., 2015).

Lacases

As Lacases (Blue multicopper oxidases, EC 1.10.3.2) são enzimas catalisadoras de oxidação monoelétrica de substratos, geralmente fenóis e também outros compostos aromáticos, a partir da redução de oxigênio molecular e produzindo um radical livre instável. As lacases são pertencentes ao grupo de proteínas glicosiladas com ação ligninolíticas, que apresentam átomos de cobre em sua estrutura na região de sítio catabólico. São consideradas uma das mais importantes enzimas no quesito de degradação de lignina. (GAVNHOLT e LARSEN, 2002; JANUSZ et al., 2017; JEON et al., 2010; ZHANG, 2012).

Descoberta em 1883 por Yoshida em uma secreção leitosa de *Toxicodendron verniciflua* (antiga *Rhus vernicifera*), a lacase foi a primeira enzima a apresentar capacidade de degradação de lignina *in vitro*, o que determinou um papel importantíssimo para os organismos que as produzem (Mogharabi e Faramarzi, 2014; Gavnholt e Larsen, 2002). As lacases são

distribuídas em diversos grupos de seres vivos, como plantas, bactérias, fungos e insetos. A primeira Lacase bacteriana a ser descoberta era de uma bactéria associada a raiz *Azopirillum lipoferum*, onde estava relacionada na formação de melanina (VISWANATH et al., 2014).

As Lacases de origem fúngica são as mais estudadas e estão diretamente ligadas à degradação da lignina, patogênese, detoxificação, no desenvolvimento e morfogênese de fungos superiores. Para as plantas são responsáveis pela polimerização da lignina e na síntese de poliflavonóides. Já para os insetos são responsáveis por esclerotizar a cutícula vegetal. Para as bactérias são responsáveis pela coloração dos esporos e proteção contra UV. (GAVNHOLT, e LARSEN, 2002; JANUSZ et al., 2017; KATO-SCWARTZ et al., 2020).

O centro ativo de uma Lacase fúngica apresenta quatro átomos de cobre (II), com três classes de espectroscópica T1, T2 e T3. O cobre T1 apresenta absorção de banda de 610 nm e é responsável pela coloração azul da enzima. Os elétrons liberados pelo substrato são passados para o centro de T1 para T2/T3 presentes no centro de ativo da Lacases, que em seguida é direcionado para o oxigênio resultando na redução em água (POLAK e JAROSZ-WILKOŁAZKA, 2012).

São conhecidas por não apresentar uma especificidade de substrato, podendo oxidar diversas frações fenólicas encontradas na lignina, aminas aromáticas, benzenotióis e hidroxilindóis usando oxigênio molecular como aceptor de elétrons, que torna sua aplicação para degradação de corantes eficiente (JANUSZ et al., 2017).

Manganês peroxidases

As enzimas manganês peroxidases são enzimas dependentes de Mn^{2+} para a redução de um composto, sendo capazes de abstrair elétrons apenas de estruturas fenólicas, diferentemente das ligninas peroxidases, que possuem resíduo de triptofano em sua cadeia, nas enzimas manganês peroxidases há um sítio de ligação de manganês. Em vários fungos essas enzimas geram Mn^{3+} , um oxidante muito importante e difundido. (COHEN, 2002).

Lignina peroxidases

As enzimas lignina peroxidases oxidam substratos aromáticos fenólicos e não fenólicos, pela redução de um elétron com a formação de um radical catiônico. Pontos distintos da lignina são oxidados, sendo liberados diferentes subprodutos dependendo dos pontos de oxidação e enzimas que atuam sobre a lignina, (WONG, 2009). Em todas as enzimas lignina peroxidase, há um resíduo de triptofano na cadeia proteica, o que pode ser subentendido que esse triptofano atue como elo de transferência de elétrons com substratos aromáticos que não podem ter um contato direto com o grupo heme da enzima (AGUIAR & FERRAZ, 2011).

5. Perspectivas futuras e considerações finais

Diversas empresas, principalmente aquelas relacionadas com consultorias e remediação ambiental, têm despertado grande interesse pela implantação da biorremediação como opção para a reabilitação de áreas contaminadas pela sua eficiência na degradação de diferentes classes de compostos tóxicos ao ser humano. Ressalta-se que as técnicas de biorremediação não estão amplamente difundidas, embora haja um imenso campo para sua expansão, considerando as condições climáticas do Brasil e suas vantagens em comparação aos métodos convencionais de remediação (NASCIMENTO et al., 2016).

Os compostos encontrados em efluentes têxteis são responsáveis por um problema mundial emergente, uma vez que os poluentes são de degradação árdua, resistentes e acumulam-se nos ecossistemas, graças a pesquisas e desenvolvimento tornou-se possível o tratamento microbiológico para eliminação dos corantes e produtos químicos tóxicos sem causar danos ao meio ambiente. As diferentes enzimas presentes nesses microrganismos podem ser isoladas e bioprospectadas quanto seu potencial biorremediador e biotecnológico para futuras aplicações em larga escala, cujo objetivo é amenizar e/ou erradicar o uso de métodos químicos, viabilizando a saúde dos seres vivos presentes em águas residuais têxteis.

6. Referências

ABIT, Brasil terá primeira Norma que limita uso de químicos danosos ao ser humano. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. São Paulo, 2015. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/noticias/brasil-tera-primeira-norma-que-limita-uso-de-quimicos-danosos-ao-ser-humano>>. Acesso em: nov/2021.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Quím. Nova**. v.34, p. 1729-1738, 2011.

ALMEIDA, E. Avaliação da remoção de cor e toxicidade de azo corantes pelo emprego de tratamentos microbiológicos, adsorptivos e processos oxidativos avançados. **Microbiologia**, 2018.

ALVIM, L. B.; KUMMROW, F.; BEIJO, L. A.; LIMA, C. A. A.; BARBOSA, S. Avaliação da Citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Allium cepa* L. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.6, p.255-165, 2011.

ANDRADE, J. A. V.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S; Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35, n. 3, p. 17-43. 2010.

BALDANTONI, A. D. et al. Anthracene and benzo(a)pyrene degradation in soil is favoured by compost amendment: perspectives for a bioremediation approach. **Journal of Hazardous Materials**, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.043>

BAMFORTH, S.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, n.7, p.723-736, 2005.

BELUCCI, M.; MARAZZI, F.; MUSATTI, A.; FORNAROLI, R.; TUROLLA, A.; VISIGALLI, S. Assessment of anammox, microalgae and white-rot fungi-based processes for the treatment of textile wastewater. **Plos One**, v. 16, n. 3, e0247452, 2021. DOI: 10.1371 / journal.pone.0247452

BERNAL, S. P. F.; LIRA, M. M. A.; JEAN-BAPTISTE, J.; GARCIA, P. E.; BATISTA, E.; OTTONI, J. R.; PASSARINI, M. R. Z. Biotechnological potential of microorganisms from textile effluent: isolation, enzymatic activity and dye discoloration. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 93, n. 4, 2021. DOI: 10.1590/0001-3765202120191581

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução do CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: Acesso em: nov./2021.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução do CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: Acesso em: nov./2021.

BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. D. C. I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder technology**, v. 336, p. 1-49, 2018. doi:10.1016/j.powtec.2018.08.017

BURATINI, S. V. Biodegradação. In. ZAGATTO, P.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações**. 2 ed, São Carlos: RiMa, p. 89-116, 2008.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v. 99, p. 548-560, 2013.

CALISKANER, Z.; KARTAL, O.; BAYSAN, A.; YESILLIK, S.; DEMIREL, F.; GULEC, M.; SENER, O. A case of textile dermatitis due to disperse blue on the surgical wound. **Human and Experimental Toxicology**, v. 31, n. 1, p. 101-103, 2011. doi.org/10.1177/0960327111424300

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas**, b. 59, n, 3, 2006.

COHEN, R.; PERSKY, L.; HADAR, Y. Biotechnological applications and potential of wood degrading mushrooms of the genus *Pleurotus*. **Applied Microbiology and Biotechnology**. Berlim, v.58, p. 582-594, 2002.

COLOUR INDEX. Definitions of a dye and a pigment, 2015. Disponível em: <<http://www.colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>>. Acesso em: nov./ 2021.

COSTA, S.; BERMAN, D.; HABIB, R. L. 150 anos da indústria têxtil brasileira. **Senai-Cetiqt/Texto&Arte**, Rio de Janeiro, 2000.

CORRÊA, R. C. G.; RHODEN, S. A.; MOTA, T. R.; AZEVEDO, J. L.; PAMPHILE, J. A.; SOUZA, C. G. M. POLIZELI, M. L. T.; BRACHT, A.; PERALTA, R. M. Endophytic fungi: expanding the arsenal of industrial enzyme producers. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 41, n. 10, p. 1467–1478, 2014. DOI: 10.1007/s10295-014-1496-2

DELLAMATRICE, P. M.; COSTA, L. S.; MARQUES, A. S.; VIANA, M. S.; ARAÚJO, R. S. Degradação de agrotóxicos por fungos basidiomicetos em solo agrícola contendo altos níveis de três produtos diferentes. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, V.22, p.7-16, 2012.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 269, 2016.

ELISASHVILI, V.; KACHLISHVILI, E. Physiological regulation of laccase and manganese peroxidase production by white-rot Basidiomycetes. **Journal of Biotechnology**, v. 144, n. 1, p. 37-42, 2009. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2009.06.020

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p.153-174, 2015.

GAVNHOLT, B.; LARSEN, K. Molecular biology of plant laccases in relation to lignin formation. **Physiologia Plantarum**, v. 116, n. 3, p. 273–280, 2002. doi/abs/10.1034/j.1399-3054.2002.1160301.x

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GOMES, L. S.; SILVA, F. A.; BARBOSA, S.; KUMMROW, F. Ecotoxicity of Sludges Generated by Textile Industries: A review. **Journal of Brazilian Society of Ecotoxicology**, v.7, p.89-96, 2012.

GOTEX. Panorama Mundial da produção têxtil. Gotex Show. São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://gotexshow.com.br/mercado>>. Acesso em: nov./ 2021.

GOUD, B. S.; CHA, H. L.; KOYYADA, G.; KIM, J. H. Augmented biodegradation of textile azo dye effluents by plant endophytes: a sustainable, eco-friendly alternative. **Current Microbiology**, v. 77, p. 3240-3255, 2020.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; Corantes Têxteis. **Química nova**. São Paulo, v.23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUNASEKAR, V.; GOWDHAMAN, D.; PONNUSAMI, V. Biodegradation of reactive red M5B dye using *Bacillus subtilis*. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. 1, p. 131–135, 2013.

GUO, G.; LIU, C.; HAO, J.; TIAN, F.; DING, K.; ZHANG, C.; YANG, F.; LIU, T.; XU, J.; GUAN, Z. Development and characterization of a halo-thermophilic bacterium consortium for decolorization of azo dye. **Chemosphere**, v. 272, 129916, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129916

HADIBARATA, T.; TACHIBANA, S.; ITOH, K. Biodegradation of chrysene, an aromatic hydrocarbon by *Polyporus* sp. S133 in liquid medium. **Journal of Hazardous Materials**, vol:164 iss:2 pg:911 -917, 2009.

HE, X-L.; SONG, C.; LI, Y-Y.; WANG, N.; XU, L.; HAN, X.; WEI, D-S. Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum*

under non-sterile conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 232-239, 2018. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.043

JACQUES, R.J.S.; SILVA, K.J. da; BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O. Biorremediação de um solo contaminado com antraceno sob diferentes condições físicas e químicas. **Ciência Rural**, v.40, n.2, p.280-287, 2010.

JAFARI, N.; SOUDI, M. R.; KASRA-KERMANSHAHI, R. Biodegradation perspectives of azo dyes by Yeasts. **Microbiology**, v. 83, n. 5, p. 484-497, 2014. DOI: 10.1134/S0026261714050130

JAMEE, R.; SIDDIQUE, R. Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: An environmentally and economically sustainable approach. **European Journal of Microbiology & Immunology**, v. 9, n. 4, p. 114-118, 2019.

JANUSZ, G.; PAWLIK, A.; SULEJ, J.; et al. Lignin degradation: microorganisms, enzymes involved, genomes analysis and evolution. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 41, n. 6, p. 941–962, 2017.

JEON, J.-R.; KIM, E.-J.; MURUGESAN, K.; et al. Laccase-catalysed polymeric dye synthesis from plant-derived phenols for potential application in hair dyeing: Enzymatic colourations driven by homo- or hetero-polymer synthesis. **Microbial Biotechnology**, v. 3, n. 3, p. 324–335, 2009. DOI: 10.1111/j.1751-7915.2009.00153.x

KARTHICK, K., NAMASIVAYAM, C.; PRAGASAN, L. A. Acceleration of anthraquinone-type dye removal by white-rot fungus under optimized environmental conditions. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 37, p. 719-732, 2018. <http://dx.doi.org/10.1002/ep.12745>

KATO-SCHWARTZ, C. G.; BACKES, E.; PERALTA, R. M.; et al. Aplicação de lacases em síntese orgânica para obtenção de bioativos com atividade antioxidante: uma revisão. **Ciência, Tecnologia e Inovação: Do Campo à Mesa**, p. 256–273, 2020.

KHAN, M. A.; GHOURI, A. M. Environmental pollution: Its effects on life and its remedies. **Journal of Arts, Science and Commerce**, v. 2, p. 276–285, 2011.

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; FERREIRA, L. F. R.; BILAL, M.; IQBAL, H. M. N.; BHARAGAVA, R. N. Environmental friendly degradation and detoxification of Congo red dye and textile industry wastewater by a newly isolated *Bacillus cohnii* (RKS9). **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, 101425, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101425

KRITHIKA, A.; GAYATHRI, K. V.; KUMAR, D. T.; DOSS, C. G. P. Mixed azo dyes degradation by an intracellular azoreductase enzyme from alkaliphilic *Bacillus subtilis*: a molecular docking study. **Archives of Microbiology**, v. 203, p. 3033-3044, 2021. DOI: 10.1007/s00203-021-02299-2

KULKARNI, A. N. et al. Decolorization and detoxification of dye mixture and textile effluent by lichen *Dermatocarpon vellereceum* in fixed bed upflow bioreactor with subsequent oxidative stress study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. October 2017, p. 17–25, 2018.

KUMAR, A.; KUMAR, A.; SINGH, R.; SINGH, R.; PANDEY, S.; RAI, A.; SINGH, V. K.; RAHUL, B. Chapter 16- Genetically engineered bacteria for the degradation of dye and other organic compounds. **Abatement of Environmental Pollutants-Trends and Strategies**, p. 331-350, 2020.

KUMAR, S.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fbr.2016.06.003>

LACERDA, F.; NAVONI, J. A.; AMARAL, V. S. **Biorremediação: educação em saúde e alternativas à poluição ambiental**. Editora IFRN. 2019.

LEME, D. M.; PRIMO, F. L.; GOBO, G. G.; COSTA, C. R. V.; TEDESCO, A. C.; OLIVEIRA, D. P. Genotoxicity assessment of reactive and disperse textile dyes using human dermal equivalent (3D cell culture system). **Journal of Toxicology and Environmental Health**, part A, v. 78, p. 466-480, 2015. doi.org/10.1080/15287394.2014.999296

LIN, J.; ZHANG, X.; LI, Z.; LEI, L. Biodegradation of Reactive Blue 13 in a Two-Stage anaerobic/aerobic fluidized beds system with a *Pseudomonas* sp. isolate. **Bioresource Technology**, p. 34-40, 2010.

MAGRINI, M. J. Degradação de HPAs e produção de enzimas ligninolíticas por fungos basidiomicetos derivados de esponjas marinhas. **Instituto de Biologia - Universidade Estadual de Campinas**, 2012.

MÄKELÄ, M.R.; MARINOVIĆ, M.; NOUSIAINEN, P.; LIWANAG, A.J.M.; BENOIT, I.; SIPILÄ, J.; HATAKKA, A.; DE VRIES, R.P.; HILDÉN, K.S. Aromatic Metabolism of Filamentous Fungi in Relation to the Presence of Aromatic Compounds in Plant Biomass. **Adv. Appl. Microbiol.** v.91, p 63-137, 2015.

MATHEUS, D. R.; MACHADO, K. M. G.; Biorremediação: potencial de aplicação para POPs. In: Fernicola, N. A. G; Oliveira, S. S. (Orgs.). Poluentes orgânicos Persistentes: POPs. CRA (Intertox): **Cadernos de referência ambiental**, v. 13. Salvador: CRA, 500p., 2002.

MATHIAS, H. G. **Algodão no Brasil**. Rio de Janeiro: Editora Index, 1988.

MEIRE, R. O. et al. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia Brasil**, v. 11, n. 2, p. 188–201, 2007.

MOGHARABI, M.; FARAMARZI, M. A. Laccase and Laccase-Mediated Systems in the Synthesis of Organic Compounds. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 356, n. 5, p. 897–927, 2014. Disponível em: [doi/abs/10.1002/adsc.201300960](https://doi.org/10.1002/adsc.201300960)

MOSCOFIAN, A. S. O. Filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas organofuncionais para o uso na remoção de corantes industriais. **Tese de Doutorado. Campinas, SP. UNICAMP, 2009.**

MOURA, G. F.; BULLA, L. M. C.; POLONIO, J. C. PAMPHILE, A. J. Seleção de endofíticos com potencial biotecnológico na biorremediação de corante têxtil. **IX EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica UniCesumar. Maringá – PR; n. 9 p. 4-8, 2015.**

NASCIMENTO, E. A.; ARAUJO, J. C. S.; MACHADO, K. M. G. Aplicação da biorremediação no estado de São Paulo. **Leopoldianum, 42, 2016.**

OLIVEIRA, C.R. **Avaliação da biodegradação de Pireno pela microbiota nativa em sedimento do Manguezal do Itacorubi**, Florianópolis, 2006. (Dissertação de Mestrado), Instituto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

OLIVEIRA, L. D. Da Eco-92 à Rio +20: uma breve avaliação de duas décadas. **Boletim Capineiro de Geografia, v. 2, n. 3, p. 479 - 499, 2012.**

ORZECZOWSKI, J. et al. Avaliação do potencial de descoloração e de detoxificação de corantes têxteis por lacase de *Pleurotus sajor caju*. **Evidência, v. 18, n. 1, p. 59–80, 2018.**

OSTBERG, T. L.; JONSSON, A. P.; BYLUND, D.; LUNDSTROM, U. S. The effects of carbon sources and micronutrients in fermented whey on the biodegradation of n-hexadecane in diesel fuel contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation, n. 60, p. 334-341, 2007.**

PALMIERI, G.; CENNAMO, G.; SANNIA, G. Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. **Enzyme and Microbial Technology, v. 36, n. 1, p. 17–24, 2005.**

PANDE, V.; PANDEY, S. C.; JOSHI, T. SATI, D.; GANGOLA, S. KUMAR, S.; SAMANT, M. Biodegradation of toxic dyes: A comparative study of enzyme action in a microbial system. Science Direct. India: **Pankaj Bhatt. p. 255-287, 2019.** doi.org/10.1016/B978-0-12-818307-6.00014-7

PAUL, D.; PANDEY, G.; PANDEY, J.; JAIN, E. K. Accessing microbial diversity for bioremediation and environmental restoration. **Cell Press, v. 23, n. 3, p. 135-142, 2005.**

PAZ, A. et al. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere, v. 181, p. 168–177, 2017.**

PEREIRA, A. R. B.; FREITAS, D. A. F. de. Uso De Microorganismos Para a Biorremediação De Ambientes Impactados. **Rev. Elet. em Gestão Educação e Tecnologia Ambiental, v. 6, n. 6, p. 975–1006, 2012.**

PEZZOLO, D. B. Tecidos: História, tramas, tipos e usos. 5. ed. São Paulo: **Senac São Paulo**, 2019.

PINTO, A.P; SERRANO, C; PIRES, T; MESTRINHO, E; DIAS, L; MARTINS, TEIXEIRA, D; CALDEIRA, A.T. Degradation of terbuthylazine, difenoconazole and pendimethalin pesticides by selected fungi cultures. **Science of the total environment**, vol.435-436 p.402 - 10, 2012.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027-1035, 2017. DOI: 10.1590/S1413-41522017121743

POLAK, J.; JAROSZ-WILKOLAZKA, A. Fungal laccases as green catalysts for dye synthesis. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 9, p. 1295–1307, 2012.

QADRI, R.; FAIQ, M. A. Freshwater Pollution: Effects on Aquatic Life and Human Health. Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation. **Springer**, Singapore, p.15–26, 2020. doi.org/10.1007/978-981-13-8277-2_2

RAHMAT, N. A.; ALI, A. A. Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution by Adsorption Using Pineapple Leaf Powder and Lime Peel Powder. 2016.

RAJASIMMAN, M.; BABU, S. V.; RAJAMOHAN, N. Biodegradation of textile dyeing industry wastewater using modified anaerobic sequential batch reactor – Start-up, parameter optimization and performance analysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 72, p. 171–181, mar. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.027>

REZENDE, C. M.; CORRÊA, V. F. S.; COSTA, A. V. M.; CASTRO, B. C. S. Constituintes químicos voláteis das flores e folhas do pau-brasil (*Caesalpinia echinata*, lam.) **Química Nova**, v. 27, n.3, 414-416, 2004.

SAGGIORO, E. M. Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos. Tese doutorado em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente. Rio de Janeiro, RJ. **Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ**, 269p., 2014.

SANTHANAM, M. et al. Combined electrochemical, sunlight-induced oxidation and biological process for the treatment of chloride containing textile effluent. **Chemosphere**, v. 186, p. 1026–1032, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.066>

SANTOS, V. S. **Seleção de basidiomicetos da região amazônica com potencial para degradação de benzo(a)pireno**. Dissertação (mestrado em biotecnologia e recursos naturais da Amazônia) - Universidade do Estado do Amazonas (UEA). Manaus, p. 80. 2018.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138-157, 2011.

SARAVANAN P.; KUMARAN, S.; BHARATHI, S.; SIVAKUMAR, P.; SIVAKUMAR, P.; PUGAZHVENDAN, S. R.; ARUNI, W.; RENGANATHAN, S. Bioremediation of synthetic textile dyes using live yeast *Pichia pastoris*. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, 101442, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101442

SENAI. **Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Instituto SENAI de tecnologias têxteis**. Disponível em: <<https://textil.sp.senai.br/5499/toxicidade-escondida-nos-produtos-quimicos-texteis>>. Acesso em: nov./ 2021.

SCHNEIDER, W. D. H. **Produção de enzimas ligninolíticas e proteômica de *Marasmiellus palmivorus* VE111: Aplicação do secretoma em processos de grafting enzimático e etanol de segunda geração**. Tese (Doutorado em Biotecnologia) Caxias do Sul, RS. da Universidade de federal Caxias do Sul, 2019. 259p.

SILVA, R. P. **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioissorvente em reatores contínuos**. Dissertação (Mestrado em Química) - João Pessoa, PB. Universidade Federal da Paraíba, 2012. 100p.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 104, p. 21-31, 2015.

SILVEIRA, S. S. B.; SANTANA, F. S. P. Poluição Hídrica. In: Meio ambiente: aspectos técnicos e econômicos. Rio de Janeiro, IPEA: Brasília, **IPEA/PNUD**. 246: 57-84, 1990.

SOARES, I.A. et al. Fungos na biorremediação de áreas degradadas. **Arquivos do Instituto Biológico** [online]. 2011, v. 78, n. 2 [Acessado 7 Dezembro 2021] , pp. 341-350. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1808-1657v78p3412011>>. Epub 23 Set 2020. ISSN 1808-1657. <https://doi.org/10.1590/1808-1657v78p3412011>.

SOLÍS, M., SOLÍS, A., PÉREZ, H. I., MANJARREZ, N., FLORES, M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 12, p. 1723–1748, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014>

STEIN, S. J. Origens e evolução da indústria têxtil no Brasil – 1850/1950. Rio de Janeiro: **Editora Campus LTDA**, 1979.

TORGUT, G. et al. Application of response surface methodology for optimization of Remazol Brilliant Blue R removal onto a novel polymeric adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1–9, 2017.

VARJANI, S.; RAKHOLIYA, P.; NG, H. Y.; YOU, S.; TEIXEIRA, J. A. Microbial degradation of dyes: An overview. **Bioresource Biotechnology**, v. 314, 123728, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123728

VERMA, K.; SAHA, G.; KUNDU, L. M.; DUBEY, V. K. Biochemical characterization of a stable azoreductase enzyme from *Chromobacterium violaceum*: Application in industrial effluent dye degradation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 1011-1018, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.133

VISWANATH, B.; RAJESH, B.; JANARDHAN, A.; *et al.* Fungal Laccases and Their Applications in Bioremediation. **Enzyme Research**, v. 2014, p. 1–21, 2014.

WONG, D. W. Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 157, n. 2, p. 174-209, mai. 2009.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Corantes: Caracterização química, toxicologia, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: **Cultura acadêmica**, 347p., 2016.

ZHANG, C. Laccase. **Synlett**, v. 23, n. 17, p. 2574–2575, 2012.

ZHANG, Q.; XIE, X.; XU, D.; HONG, R.; WU, J.; ZENG, X.; LIU, N.; LIU, J. Accelerated azo dye biodegradation and detoxification by *Pseudomonas aeruginosa* DDMZ1-2 via fructose co-metabolism. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, 101878, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101878

Autores

Josiane Rodrigues Rocha da Silva¹, Lilian Gavazzoni¹, Ana Paula Ferreira¹, Gabriel Dorozo Bersanette¹, Rosane Marina Peralta^{1,2}.

1. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá, josianerrs@hotmail.com, lilianzzoni@gmail.com.br, apaulaf98@gmail.com, dorozogabriel@gmail.com.
2. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental e Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá, rmperalta@uem.br.

Biodegradação e biorremediação de fármacos, cosméticos e produtos de higiene pessoal

Jordana Quaglia P. Silva, Nairana Mithieli de Queiroz Eskuarek Melo, Thaís Marques Uber, Vinicius Mateus Salvatori Cheute

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c7>

Resumo

Os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs) regularmente utilizados pelo ser humano no seu dia a dia são uma questão de preocupação ambiental emergente. Os compostos químicos presentes nesses produtos são regularmente adicionados em nossas fontes de água superficial e subterrânea, seja por meio de descarte em águas domésticas e industriais não tratadas ou parcialmente tratadas, ou por meio de escoamento advindos da produção agrícola etc. Estes estão presentes em diferentes concentrações, e causam efeitos nocivos aos seres vivos. Muitos estudos têm avaliado seus efeitos na biodiversidade animal, que podem afetar direta ou indiretamente o ser humano também. Portanto, sua remoção das águas residuais é essencial. No entanto, a mineralização completa desses compostos é muito difícil de ser obtida. Várias tecnologias estão sendo propostas e utilizadas na remoção desses. Nesse capítulo revisamos técnicas de biorremediação utilizadas com esta finalidade.

Palavras-chaves: Águas superficiais, Águas residuais, Águas subterrâneas, Biorremediação, PPCPs, Remoção.

Abstract

Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) regularly used by humans in their daily lives are an issue of emerging environmental concern. The chemical compounds present in these products are regularly added to our surface and groundwater sources, either through discharge into untreated or partially treated domestic and industrial water, or through runoff from agricultural production, etc. The compounds are present in different concentrations and cause harmful effects on living beings. Many studies have evaluated their effects on animal biodiversity, which can either directly or indirectly affect humans as well. Therefore, their removal from wastewater is essential. However, complete mineralization of these compounds is very difficult to achieve. Various technologies have been proposed and used to remove them from the environment. In this chapter we review bioremediation techniques used for this purpose.

Key words: Surface water, Wastewater, Groundwater, Bioremediation, PPCPs, Removal.

1. Introdução

Os produtos farmacêuticos fazem parte do nosso dia a dia, sendo fabricados a fim de gerar resposta terapêutica em humanos e animais, melhorando sua saúde e qualidade de vida. Esses compostos apresentam características polares, podendo ser divididos em grupos de acordo com a sua resposta terapêutica, e também com a sua atividade biológica (Yuan et al., 2020; Dey et al., 2019).

Compostos farmacêuticos ativos (PhACs) são muito utilizados nas práticas médicas e veterinárias que podem, graças ao descarte indiscriminado tornarem-se micropoluentes perigosos. São comumente encontrados em águas residuais podendo causar impacto negativo na saúde humana e no meio ambiente pois apresentam alta persistência, atividade e alto potencial biológico, mesmo em baixas concentrações (Snousy et al., 2018; Mojiri et al., 2020; Primožič et al., 2020; Huang et al., 2021; Jureczko et al., 2021; Masjoudi et al., 2021). Os PhACs acabam passando inalterados ou pouco transformados pelas estações de tratamento de águas residuais (ETARs) devido a sua estrutura complexa, atingindo águas superficiais (Jureczko et al., 2021).

Dentre as principais classes dos produtos farmacêuticos estão incluídos, os antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, psicotrópicos, reguladores hormonais, betabloqueadores etc. (Ghosh et al., 2021). O grupo dos antibióticos possui ampla variedade química como sulfonamidas, fluoroquinolonas, sulfadiazina, tetraciclina, aminoglicosídeos, macrolídeos, etc (Ghosh et al., 2021; Kampouris et al., 2022). O incorreto descarte dessas moléculas é preocupante, pois o aumento de casos relacionados à resistência de antibióticos está diretamente relacionado à presença dos resíduos de antibióticos no ambiente. As principais fontes de disseminação são as estações de tratamento de águas residuais (ETARs), pois seus processos de limpeza são insuficientes e não são adequadamente projetadas para eliminar esses micropoluentes de forma completa (Křesinová et al., 2018; Liang. et al., 2021). A eficiência das ETARs em remover os poluentes, varia de acordo com os tratamentos e os parâmetros operacionais empregados, além das características físico-químicas dos compostos que serão removidos (Křesinová et al., 2018; Jiang et al., 2020; Liang et al., 2021; Masjoudi et al., 2021). O surgimento de resistência aos antibióticos deve ser olhado com cuidado, pois pode tornar ineficaz as medidas

terapêuticas utilizadas no tratamento de infecções, geralmente utilizando fármacos ou os produtos de cuidado pessoal (PCPs) que contém diversos compostos que auxiliam na limpeza e cuidados diários, como sabonetes shampoos, pasta de dente, loções corporais, fragrâncias, protetores solares, entre outros (Dey et al., 2019; Ghosh et al., 2021). Muitos deles apresentam características carcinogênicas, estrogênicas e mutagênicas, também aumentando o risco de causar bioacumulação (Yuan et al., 2020).

Os produtos de cuidados da pele (*skincare*) e cuidados pessoais têm sido usados em ampla quantidade no mundo todo e com isso são continuamente liberados no ar em grande escala como resultado de seu uso diário. Os compostos orgânicos utilizados para compor esses itens, conhecidos como PPCPs (produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais), estão presentes em produtos para pele, cosméticos ornamentais, itens de limpeza, produtos para cabelo e perfumes (Priya et al., 2021). A partir disso, inúmeros estudos têm relatado a presença de novos resíduos de PPCPs no ambiente que ficaram conhecidos como micropoluentes emergentes, também chamados de contaminantes emergentes (Ces) (Priya et al., 2021; Daughton & Ternes, 1999).

Unindo a ciência com o avanço da tecnologia analítica e instrumental, houve melhora nos recursos de detecção e análise desses compostos em nível de rastreamento em diversos tipos de ambientes, como nos ecossistemas aquáticos, estações de tratamento de águas subterrâneas, rios e efluentes. Enquanto os ftalatos foram declarados como cancerígenos, os demais compostos encontrados como fenóis, surfactantes e fragrâncias foram elencados como disruptores tóxicos ou endócrinos (Wu et al., 2016; Zhou et al., 2020; Ebele et al., 2017). A crescente atenção científica em relação aos PPCPs se deve ao fato de serem encontrados em concentrações preocupantes nos ambientes e à baixa porcentagem de remoção deles nas ETARs (Liang. et al., 2021). Metabólitos de PPCPs são resistentes à degradação microbiana e sua toxicidade é relatada como sendo de maior preocupação do que os compostos-mãe, em termos de toxicocinética e toxicodinâmica (Ebele et al. 2017). Conseqüentemente, é de suma importância a melhora ou acoplamento de técnicas de biorremediação que se mostrem eficazes para remover eficientemente os PPCPs das águas residuais e estações de tratamento antes de serem descarregados na natureza (Hena et al., 2021).

2. Ocorrência de fármacos e produtos de cuidado pessoal em diferentes sistemas aquáticos

Muitos compostos químicos derivados de fármacos e produtos de cuidados pessoais são encontrados no esgoto, solo, sedimentos e águas residuais. A presença desses compostos em sistemas aquáticos altera significativamente a microbiota daquele local, isto porque a água é um elemento vital e que está constantemente relacionada à homeostase ambiental (Ghosh et al., 2021).

A ocorrência de PPCPs em águas residuais domiciliares ou industriais tem sido relatada frequentemente (Ghosh et al., 2021; Khan et al., 2021; Sengar & Vijayanandan 2021). O problema ambiental é grande pois há diferentes fontes de entradas desses contaminantes, em diferentes concentrações em cada tipo de sistemas aquáticos, como águas superficiais (efluentes), águas residuais (esgotos domésticos, industriais e hospitalares) e águas subterrâneas (Khan et al., 2021; Sengar & Vijayanandan 2021).

2.1. Águas residuais

Os compostos de PPCPs estão presentes em águas residuais hospitalares, assim como em águas residuais domésticas e industriais. As águas residuais hospitalares apresentam uma carga significativa de compostos químicos derivados de PPCPs identificados em estações de tratamento. A evolução dos métodos tecnológicos analíticos propiciou a identificação de números compostos químicos que antes não eram identificados em amostras de águas residuais (Zhao et al., 2021; Sengar & Vijayanandan 2021).

Cada vez mais pesquisas vêm relatando aumento de compostos químicos derivados de PPCPs em suas análises, graças às tecnologias cada vez mais avançadas tanto no tratamento quanto na identificação de tais compostos. Esse aumento deve-se ao fato de que no período de chuvas a quantidade de água residual está muito além do que o tratamento pode ser capaz de coletar dos esgotos domésticos e ao fato das estações de tratamento serem projetadas para identificar compostos orgânicos e poluentes convencionais, através de um

tratamento primário e secundário que não identifica e nem remove compostos derivados de PPCPs (Zhao et al., 2021; Sengar & Vijayanandan 2021).

Portanto, verifica-se que se obteve um enorme avanço nas tecnologias analíticas nos últimos anos, porém a ausência de métodos ainda mais avançados impossibilita a filtração de certas substâncias, que com isso vão contaminar ainda mais as águas de efluentes. Estudos recentes demonstraram que os PPCPs detectados com mais frequência e em maior concentração em águas residuais brasileiras são paracetamol, diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno, benzofenona-3 e metilparabeno (Pompei et al., 2019). No entanto, a ausência de outros compostos químicos não significa que tais compostos não estão presentes nas águas residuais e sim o fato de que os métodos de detecção não foram capazes de analisar a presença destes. Além disso, alguns compostos farmacêuticos não são encontrados nas amostras pois estão presentes em baixas concentrações, impossibilitando sua detecção (Pompei et al., 2019; Chaves et al., 2020).

2.2. Águas superficiais

As águas superficiais como lagos, rios, riachos etc., representam o principal sistema aquático na terra, e é o mais usado por humanos e por outros organismos. Além das contaminações relacionadas à ação do homem que atingem as águas superficiais, a descarga de águas tratadas e não tratadas de reservatórios de tratamento, assim como as águas relacionadas a produção agrícola, são as principais fontes de contaminação de PPCPs em águas superficiais (Fu et al., 2021; He et al., 2019). No entanto, quando comparado às concentrações em águas residuais, as águas superficiais contêm níveis consideravelmente mais baixos de compostos químicos. A diluição desses compostos na imensa quantidade de água, além dos processos de degradação natural, como a fotólise, degradação biológica e sorção são responsáveis pela incidência de níveis mais baixos (He et al., 2019).

A concentração de compostos químicos de PPCPs varia de acordo com a localização geográfica, padrão de consumo e a localização de indústrias que produzem esses compostos. Na maioria dos países em desenvolvimento, a concentração de vários compostos químicos derivados de produtos farmacêuticos detectados é superior do que os desenvolvidos. Isso pode ser

devido ao fato de muitas tecnologias de tratamento ainda serem indisponíveis nesses países, ou também pelo alto índice de uso de PPCPs (He et al., 2019; Ana & Espino., 2020; Tran & Gin, 2017).

2.3. Águas subterrâneas

As águas subterrâneas são formadas pela infiltração de águas presentes na superfície que atravessam as fendas no solo e poros rochosos e alcança o lençol freático. As águas subterrâneas têm um importante papel na distribuição hídrica para diversas atividades humanas, industriais e agrícolas. Essas águas subterrâneas representam grande parte da água utilizada para beber e sua potabilidade é uma prioridade. No entanto, a localização abaixo do solo acarreta e redução dos processos de fotodegradação, degradação microbiana e as condições de oxidação, podendo resultar na persistência de PPCPs na natureza, mesmo que encontrados em menores concentrações (Kampouris et al., 2022; Fu et al., 2021).

Vários estudos demonstram a presença de grupos de fármacos presentes em amostras de águas subterrâneas quando foram analisadas, podendo ser encontradas concentrações acima do normal de antibióticos, hormônios, analgésicos e anti-inflamatórios (Fu et al., 2021; Khan et al., 2021).

Em 2007, Voogt et al., divulgou uma lista de produtos farmacêuticos mostrando o nível de prioridade com base nos riscos para o ciclo da água. Os 6 produtos farmacêuticos mais citados estão listados na Tabela 1. Neste trabalho vamos falar das principais classes de fármacos utilizadas com base na tabela apresentada e seus principais meios de biorremediação e/ou biodegradação.

Tabela 1. Principais grupos de fármacos considerados de risco para o ciclo da água.

Classe	Produto farmacêutico específico
Antibióticos	Sulfametoxazol Eritromicina Ciprofloxacino Amoxicilina Trimetropina
Analgésicos	Ácido acetil salicílico Diclofenaco Ibuprofeno Naproxeno Paracetamol
Meio de contraste de raio-x	Iopromida
Reguladores lipídicos	Bezafibrato Ácido clofibrico Gemfibrozil
Antiepiléticos	Carbamazepina
Anticoncepcionais	Etinilestradiol

Adaptado de Voogt et al., 2007.

3. Biorremediação de fármacos

3.1. Biorremediação de antibióticos

Desde a descoberta da penicilina, os antibióticos têm sido muito utilizados não apenas para proteger a saúde humana, mas também para promover o crescimento de animais na pecuária como gados e aves (Yang et al., 2021; Cai et al., 2022). Atualmente a China é considerada o maior produtor de antibióticos no mundo, representando cerca de 70% da quantidade mundial total, com rendimento anual de dois milhões de toneladas (Li et al., 2021). O descarte sem o tratamento adequado de antibiótico pode levar ao desenvolvimento de bactérias resistentes, causando problemas para a saúde pública devido a elevada ocorrência de infecções clínicas (Holanda et al., 2019).

Sabe-se que a biodegradação é um método amigável para a degradação de poluentes, representando uma opção de baixo custo (Křesinová et al., 2018). Um trabalho recente de Holanda et al., (2019) relataram a biodegradação de cloranfenicol (CAP) através de fungos endofíticos isolados de *Bertholletia excelsa* (castanha do Brasil). O CAP é amplamente utilizado no tratamento de meningite, peste, cólera e febre tifoide. Os autores utilizaram cinco estirpes de fungos sendo: *Aspergillus bertholletiae* Biorg 4, *Aspergillus sp.* BIORG 5, *Penicillium paxilli* BIORG 6, *Trichoderma sp.* BIORG 7 e *Aspergillus sp.* BIORG 9, cultivadas em meio sólido na presença de cloranfenicol. Os testes demonstraram que as cepas com os melhores resultados de biodegradação foram *Aspergillus sp.* BIORG 9 e *Trichoderma sp.* BIORG 7, concluindo que os fungos endofíticos apresentam potencial como biocatalisadores, sendo capazes de melhorar a biodegradação de outros contaminantes. Li et al., (2021) avaliaram a capacidade de *Trichoderma harzianum* LJ245, *Penicillium oxalicum* LJ302 e *Penicillium citrinum* LJ318 em degradar clortetraciclina (CTC), que é um resíduo antibiótico de forte acidez, muito utilizada na criação de peixes e na pecuária. Os resultados revelaram que as cepas degradaram 95,73%, 98,53% e 98,07% respectivamente, diminuindo rapidamente a concentração de CTC. Um outro estudo desenvolvido em 2020 por Mallak et al., demonstra um tratamento de triclosan por *Pleurotus ostreatus* e *Trametes versicolor*. *P.ostreatus* foi considerado eficiente na biodegradação de triclosan mesmo em altas concentrações. Esses trabalhos nos fornecem informações para investigações futuras para remover antibióticos de outros resíduos com eficiência.

Tratamentos biológicos são desejáveis em processos de remoção de antibióticos de águas superficiais, residuais e efluentes secundários, pois são considerados método verde, ecologicamente aceitável, com baixo custo energético comparado com outras opções (Blair-González et al., 2021).

3.2. Biorremediação de analgésicos

Medicamento analgésicos anti-inflamatórios incluindo paracetamol, ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, ácido salicílico etc., são amplamente difundidos e comercializados sem a necessidade de receita médica. Em vista disso, grandes quantidades desses compostos são encontradas no meio

ambiente. Estudos relatam que peixes machos expostos à baixas concentrações dessas drogas sofreram feminização, portanto, é necessário e urgente a eficiente degradação desses compostos (Sharma et al., 2020).

Diclofenaco (DCF) é um exemplo de analgésico anti-inflamatório não esteroidal (AINEs), comumente utilizado no tratamento de várias doenças e dores. Com relação ao DFC, a maioria dos tratamentos empregados nas ETARs removem o composto de forma parcial devido à sua baixa degradabilidade (Osorio et al., 2022). As lacases são cobre oxidases que degradam a lignina, e tem sido proposta como um método eficiente de degradar DFC na água. Algumas pesquisas inclusive relatam a formação de subprodutos insolúveis no processo de degradação de DFC catalisado pela lacase de *Trametes versicolor*. Esses subprodutos insolúveis são interessantes pois podem ser separados da água antes de serem descartados no meio ambiente (Pype et al., 2019).

Ibuprofeno, ácido salicílico e paracetamol pertencem ao grupo de fármacos analgésicos anti-inflamatórios mais utilizados no mundo. Por serem bastante móveis na água e apresentarem variedade estrutural e em suas propriedades físico-químicas, estão entre os medicamentos mais encontrados em efluentes de tratamento. Um recente estudo realizado por Hasan et al., (2021) investigou a biodegradação desses compostos por bactérias presentes em escala real em biofiltro de água potável em diferentes estações ao longo do ano. Os resultados apontam que os três compostos foram biodegradados com diferentes taxas de degradação.

O naproxeno apresenta dois anéis condensados, o que o torna resistente à degradação microbiana. Em vista disso é necessário estudar novas cepas e consórcios de microrganismos capazes de degradar este composto de forma eficiente (Wojcieszynska et al., 2020).

3.3. Biorremediação de meios de contraste iodado de raios-X

Os meios de contraste iodados (ICM) são drogas não biodegradáveis que incluem fármacos como iopromida, iohexol, iomeprol e iopamidol, usados comumente em radiografias intravenosas para obtenção de imagens médicas de vasos sanguíneos e cavidades corporais. ICM possui uma estrutura com anel benzeno com três substituintes do iodo, são compostos recalcitrantes e altamente persistentes, exibindo forte estabilidade bioquímica. Por conta disso,

as ETARs têm dificuldade de remover esses compostos com eficiência (Akao et al., 2020; Hu et al., 2020; Yan et al., 2021).

Akao et al., (2020) realizaram um estudo com uso de microalgas *Chlorella vulgaris*, no tratamento de iohexol. As microalgas são uma alternativa que pode complementar os meios de tratamento convencionais. Seu uso é atraente para o tratamento de efluentes pois podem remover metais pesados e compostos orgânicos. Como resultado os autores concluem que a microalga *C. vulgaris* obteve 40-50% de capacidade de remoção de iohexol através de duas principais vias de degradação: oxidação e hidrólise.

Até o presente momento existem poucos estudos que demonstram a degradação de composto de contraste iodados, sendo em sua grande maioria empregados métodos físicos como a ozonização, sendo, portanto, necessários mais estudos a respeito de tratamentos biológicos para a degradação de ICM.

3.4. Biorremediação de reguladores lipídicos

Os ativos farmacêuticos geralmente possuem em sua composição um caráter hidrofílico, são produzidos para serem biologicamente ativos e absorvidos pelo organismo de maneira fácil (Akerman-Sanchez & Rojas-Jimenez, 2021). Problemas relacionados ao metabolismo de lipídios, mais conhecidos como dislipidemias causam alterações e patologias relacionadas às lipoproteínas sanguíneas, sendo assim, o tratamento mais utilizado é a utilização de estatinas como a atorvastatina e sinvastatina, onde estas possuem uma ação farmacológica eficiente para reduzir o colesterol do tipo LDL através do mecanismo de inibição da 3-hidroxi-3-metilglutaril coenzima A (HMG-CoA), uma enzima importante para a síntese de colesterol (Wang *et al.* 2018; Costa et al., 2021).

Entretanto, após a metabolização de tais compostos, eles podem ser eliminados do organismo através da urina ou das fezes e seus metabólitos formados a partir desta degradação, podem ser mais tóxicos ou mais ativos biologicamente do que o próprio fármaco original em si (Akerman-Sanchez & Rojas-Jimenez, 2021). Um estudo realizado por Glassmeyer et al., (2005), demonstra que a classe dos medicamentos faz parte de uma classificação denominada “emergentes contaminantes” que é de extremo interesse para as autoridades ambientais, pois é muito importante a compreensão de como estes

fármacos se comportam durante o tratamento de afluentes, já que as estações de tratamento de águas residuais (ETARs) são as principais vias de entrada destes compostos químicos com o meio ambiente. Sendo assim, são necessárias alternativas que amenizem os efeitos maléficos causados pelas estatinas quando entram em contato com o ambiente. Wang *et al.*, (2018), demonstraram que, a foto transformação pode ser utilizada como forma de degradação destes compostos já que a atorvastatina por exemplo, consegue absorver luz UV no espectro de 290 e 320 nm. Logo, a fotólise indireta seria uma via eficiente de degradação da atorvastatina em ambiente aquático quando se compara com outros processos como biodegradação e adsorção, pois ajudam a amenizar as consequências biológicas causadas por este grupo de fármacos.

Outro estudo realizado por Sui., *et al.*, (2016) demonstra que o fármaco bezafibrato um dos medicamentos muito utilizado para prevenir ataques cardíacos e tratar doenças lipídicas, pode ser detectado na superfície aquática em concentrações de até 3,1 mg/L enquanto em efluentes é 4,6 mg/L. Devido aos efeitos combinados com outros fármacos e sua toxicidade ele acaba sendo prejudicial principalmente para o ambiente aquático. Além disso, uma alternativa de biodegradar este composto, seria utilizando iodo ativado em pH 7,0 a 20°C e associado a isso, utilizar microorganismos adicionados no iodo ativado que seriam responsáveis pela degradação deste composto em uma faixa de temperatura e pH controlada.

3.5. Biorremediação de antiepiléticos

Medicamentos utilizados pela sociedade em geral são depositados nos rios principalmente por meio de águas residuais (estações de tratamento de águas residuais - ETARs) e, em menor quantidade, através da pecuária. Muitos estudos já relataram desordens de desenvolvimento em girinos de rã, feminização de peixes e até mesmo mudanças na diversidade aquática por conta da contaminação causada por fármacos (Hiba *et al.* 2021).

A carbamazepina (CBMZ) é um medicamento anticonvulsivante e muito utilizado para tratamentos principalmente de depressão, sendo assim, sua presença é muito comum no meio ambiente como contaminante. O risco ambiental envolvendo a CBMZ tem sido uma preocupação frequente para os

pesquisadores devido seu efeito tóxico sobre organismos aquáticos e as possíveis reações adversas que surgem em alguns pacientes (Hiba *et al.* 2021).

Em um trabalho realizado por Wang & Wang (2017), demonstrou-se que a irradiação gama pode decompor a carbamazepina de forma eficiente, mas com baixa mineralização mesmo na dose de 800 Gy porém esta mineralização como forma de tratamento biológico depende da dose irradiada. Quando a dose era de 800 Gy, a irradiação como forma de tratamento biológico melhorou significativamente a mineralização de carbamazepina, chegando a 79,3%. Sendo assim, este processo de tratamento pode ser uma opção vantajosa para mineralizar poluentes orgânicos recalcitrantes como a carbamazepina em águas residuais e amenizar os danos causados por estes.

Microorganismos são importantes no processo de tratamentos residuais como por exemplo, a descoberta de uma bactéria degradadora de carbamazepina chamada CBZ-4 que foi isolada em baixa temperatura (10 °C) na presença de lodo ativado em uma estação de tratamento de águas residuais urbana. Esta cepa CBZ-4, consegue utilizar a carbamazepina como única fonte de carbono e energia, esta foi identificada como sendo do gênero *Pseudomonas sp.* pela sequência do gene 16S rRNA. A CBZ-4 pode efetivamente degradar a carbamazepina em condições ideais: pH 7,0, 10°C, velocidade de rotação de 150 r / min e 13% do volume de inoculação. Após o tratamento, a taxa média de remoção da carbamazepina foi de 46,6% após 144 horas de incubação, o que demonstra que a cepa CBZ-4 pode ser uma aliada na biorremediação deste ativo farmacológico.

3.6. Biorremediação de hormônios anticoncepcionais

A exposição feminina a hormônios anticoncepcionais está aumentando cada vez mais e isso reflete diretamente no meio ambiente, pois a contaminação envolvendo estrogênios causa efeitos adversos na vida aquática, como evidências de interrupção sexual em peixes e feminização de peixes machos. A preocupação com a estrogenicidade das águas residuais tratadas rapidamente levou a uma busca intensiva por pesquisas para entender melhor a remoção do desta substância pelas estações de tratamento de água e esgoto (Yu, Deeb & Chu 2013).

Um trabalho realizado por Suzuki et al., (2017) investigou se a enzima Mn peroxidase (MnP) e a lacase com o mediador 1-hidroxibenzotriazol (HBT) possuem ação sobre as atividades estrogênicas dos hormônios esteróides 17 β -estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2) removendo-os do ambiente. Para tal, utilizou-se o sistema de ensaio de dois híbridos de levedura, que possuíam atividades estrogênicas de E2 e EE2 muito superiores comparados com outras substâncias e mais de 80% das atividades estrogênicas de E2 e EE2 foram removidas após 1 h de tratamento com MnP ou o sistema lacase-HBT. Para uma melhor análise de resultados, o tempo de tratamento foi aumentado para 8 h e isso contribuiu para a remoção da atividade estrogênica de ambos os hormônios.

Outros trabalhos também avaliaram a eficiência de remoção dos desreguladores endócrinos etinilestradiol (EE2), a progesterona levonorgestrel (LNG) e o bisfenol A (BPA), através da utilização de quatro pântanos construídos em escala laboratorial (CW) - três contendo cascalho como meio de suporte, um cultivado com *Cyperus isocladius* (WL1), outro com *Eichhornia crassipes* (WL3) e um sem macrófita (WL2). A quarta unidade continha cascalho e carvão de bambu como meio de suporte, também cultivado com *Cyperus isocladius* (WLC). As remoções médias variaram de 9,0 a 95,6% para EE2, de 29,5 a 91,2% para BPA e de 39,1 a 100,0% para GNL. Os resultados mostraram que o CW é mais eficiente para a remoção de EE2 e BPA foi o WLC, enquanto para a remoção de LNG, o mais eficiente foi o WL3. Assim eles são mais adequados para a remoção desses três compostos, sendo possivelmente eficiente também para a remoção de outros componentes endócrinos visando amenizar as consequências que essas substâncias podem trazer e então buscar meios alternativos e baratos para degradação destes fármacos (Campos; Queiroz; Roston, 2019).

4. Biodegradação e biorremediação de cosméticos

As estações de tratamento de águas residuais (ETARs) são utilizadas como o primeiro e principal meio para remover ou degradar os poluentes das águas residuais através do sistema de lodo ativo, que depende de parâmetros operacionais como pH, tempo de retenção hidráulica, composição físico-química da substância etc., para alcançar uma porcentagem satisfatória de biotransformação (Liang. et al., 2021; Wang & Wang, 2016). Sendo assim, a

eficiência de remoção dos PPCPs por processos de tratamento biológico foi revisada e vem sendo estudada por muitos autores.

Shahid et al., (2018) e Tara et al., (2019), relataram efetividade em estudos de biorremediação por pântanos flutuantes, semelhante ao processo natural de fitorremediação. Este processo consiste em uma tecnologia verde que mimetiza as funções das zonas úmidas naturais como purificadores de ecossistemas através da integração entre a suas raízes e a microbiota próxima. De acordo com os autores, as plantas utilizam seus processos metabólicos para remover uma ampla gama de produtos químicos, enquanto os micróbios aumentam a capacidade de degradação geral através de vários mecanismos. Ainda seguindo os estudos de Shahid e Tara, os pântanos flutuantes são divididos em: fluxo subsuperficial (SSF), fluxo de superfície (SF) ou zonas úmidas livres da superfície da água (FWS), com base no regime de fluxo de água a adentrar nessas zonas de tratamento. Assim, é importante o conhecimento prévio do tipo de PPCPs encontrados em maior quantidade em determinado ambiente para determinar a rota favorável de biodegradação, podendo ser ela aeróbica ou anaeróbica. Os pântanos de fluxo subsuperficiais horizontais semeados com *P. australis* e psitacópico heliconia, por exemplo, mostraram papel eficiente em remover compostos sintéticos como bisfenol A (BPA) e nonilfenóis (NP), como relatado por Toro-Vélez et al., (2016).

Outro mecanismo conhecido, é o mecanismo de fotólise, que consiste na “quebra” dos poluentes-alvo em compostos mais simples sem o envolvimento de algas. Recentemente, estudos como o de Huang et al., (2016) visando otimizar tal técnica, relatou que a inoculação de alga em efluentes contendo PPCPs levaram a um incremento no mecanismo de fotólise, que passou a ser conhecida como técnica de fotodegradação Indireta ou Fotodegradação induzida por algas. A fotodegradação do triclosan, por exemplo, como relatado pelo autor, foi reforçada na presença da alga *Microcystis aeruginosa* em comparação com o grupo controle, onde a meia-vida do composto foi reduzida de 67h para 2,5 h na presença de algas. Ainda de acordo com o autor, a ficocianina, um pigmento intercelular conhecido por exibir uma ampla gama de atividades foto-induzidas, gera radicais hidroxil na presença de luz sendo então responsável pela degradação do triclosan.

Outra forma já conhecida para a degradação de PPSPCs é a técnica que utiliza ozônio. O ozônio é um forte agente oxidante e possui como principal vantagem a geração de oxigênio como subproduto de degradação, ou seja, não poluente (Ahmed et al. 2017). No entanto, o ozônio tende a reagir preferencialmente com frações hidrofóbicas de compostos orgânicos (alquenos, alquinos, anéis aromáticos etc.), assim a oxidação direta de compostos por ozônio é uma reação seletiva e muitas vezes lenta, dependendo das espécies envolvidas. Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (Gottschalk et al., 2000). Recentemente, o processo de ozonação catalítica tem sido uma alternativa eficaz para a remoção de poluentes orgânicos aquosos, sendo ela elucidada pela presença de metais de transição que demonstraram aumentar a eficiência da oxidação por ozônio de uma série de poluentes orgânicos no meio aquoso (Tan et al., 2017).

De modo geral, vários trabalhos têm apresentado o manganês como uma das espécies mais promissoras para o processo de ozonização catalítica, como citado no trabalho de Tan et al., (2017). No artigo, os autores desenvolveram microesferas ocas porosas tridimensionais (3D alfa MnO_2 PHMS, do inglês *porous hollow microspheres*), com alto desempenho de adsorção e ozonação catalítica, para incrementar a técnica de ozonação já conhecida. Segundo os autores, devido às características de sua estrutura esférica oca porosa, os PHMSs exibem a excelente capacidade de adsorção e retenção, além de grande atividade catalítica para compostos como bisfenol A (BPA) e moléculas de O_3 que ficam retidas no interior do catalisador. A eficiência das microesferas para catalisar tais substância, foi atribuída principalmente ao fato da porosidade permitir um maior fluxo de oxigênio para acelerar a ativação do O_3 , aumentando sua capacidade de catálise e degradação dos PPCPs. Assim sendo, este estudo pode expandir o desenvolvimento de outras microesferas ocas porosas para a remoção de poluentes orgânicos usando métodos de ozonação catalítica.

5. Conclusão

Compostos farmacêuticos ativos (PhACs) e de cuidados pessoais têm sido amplamente utilizados no mundo todo, causando grande preocupação

devido a sua alta persistência, toxicidade, difícil detecção e tratamento específico desses poluentes. Os métodos biológicos emergiram como uma solução ecológica e ambientalmente amigável com baixo custo energético comparado com outras opções. Portanto, podemos concluir que os métodos de biodegradação e biorremediação são de fato eficientes na degradação de compostos farmacêuticos e de cuidados pessoais como relatados neste capítulo, porém ainda se faz necessário mais estudos a respeito de tratamentos biológicos para a degradação de alguns fármacos e produtos de cuidados pessoais aqui citados.

6. Referências

AHMED, M. B., ZHOU, J. L., NGO, H. H., GUO, W., THOMAIDIS, N. S., & XU, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal of Hazardous Materials**, 323, 274-298.

AKAO, P. K., MAMANE, H., KAPLAN, A., GOZLAN, I., YEHOSHUA, Y., KINEL-TAHAN, Y., & AVISAR, D. (2020). Iohexol removal and degradation-product formation via biodegradation by the microalga *Chlorella vulgaris*. **Algal Research**, 51, 102050.

AKERMAN-SANCHEZ, G., & ROJAS-JIMENEZ, K. (2021). Fungi for the bioremediation of pharmaceutical-derived pollutants: A bioengineering approach to water treatment. **Environmental Advances**, 100071.

ANA, K. M. S., & ESPINO, M. P. (2020). Occurrence and distribution of hormones and bisphenol A in Laguna Lake, Philippines. **Chemosphere**, 256, 127122.

BLAIR-GONZÁLEZ, J., CONTRERAS-VILLACURA, E., GUEVARA, A. C., & TOLOZA, C. P. (2021). Oxytetracycline removal by biological/chemical activated mesoporous carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, 327, 111384.

CAI, Y., YAN, Z., OU, Y., PENG, B., ZHANG, L., SHAO, J., ... & ZHANG, J. (2022). Effects of different carbon sources on the removal of ciprofloxacin and pollutants by activated sludge: Mechanism and biodegradation. **Journal of Environmental Sciences**, 111, 240-248.

CAMPOS, JM, QUEIROZ, SC & ROSTON, DM (2019). Remoção dos desreguladores endócrinos etinilestradiol, bisfenol A e levonorgestrel por áreas úmidas construídas abaixo da superfície. **Ciência do Meio Ambiente Total**, 693, 133514.

CHAVES, M. D. J. S., BARBOSA, S. C., DE MELO MALINOWSKI, M., VOLPATO, D., CASTRO, Í. B., DOS SANTOS FRANCO, T. C. R., & PRIMEL, E. G. (2020). Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of

international importance: Occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, 734, 139374.

COSTA, R. R., VIEIRA, A. F., COCONCELLI, L., FAGUNDES, A. D. O., BUTTELLI, A. C. K., PEREIRA, L. F., ... & KRUEL, L. F. M. (2021). Uso de Estatinas Melhora a Proteção Cardiometabólica Promovida pelo Treinamento Físico em Ambiente Aquático: Um Ensaio Clínico Randomizado. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, 117, 270-278.

DAUGHTON, C. G., & TERNES, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, 107(suppl 6), 907-938.

DE VOOGT, P., SACHER, F., JANEX-HABIBI, M. L., PUIJKER, L., & MONS, M. (2007). Development of an International Priority List of Pharmaceuticals relevant for the Water Cycle. <https://edepot.wur.nl/138086>

DEY, S., BANO, F., & MALIK, A. (2019). Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory. In **Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology** (pp. 1-26). Butterworth-Heinemann.

EBELE, A. J., ABDALLAH, M. A. E., & HARRAD, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, 3(1), 1-16.

FU, C., XU, B., CHEN, H., ZHAO, X., LI, G., ZHENG, Y., ... & WANG, W. (2021). Occurrence and distribution of antibiotics in groundwater, surface water, and sediment in Xiong'an New Area, China, and their relationship with antibiotic resistance genes. **Science of The Total Environment**, 151011.

GHOSH, B., SENGAR, A., AHAMAD, A., & WARIS, R. F. (2021). Pharmaceuticals and personal care products: occurrence, detection, risk, and removal technologies in aquatic environment. In **Contamination of Water** (pp. 265-284). Academic Press.

GLASSMEYER, S. T., FURLONG, E. T., KOLPIN, D. W., CAHILL, J. D., ZAUGG, S. D., WERNER, S. L., ... & KRYAK, D. D. (2005). Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. **Environmental science & technology**, 39(14), 5157-5169.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., & SAUPE, A. (2000). Ozonation of water and waste water. **A Practical Guide to Understanding Ozone and Its Application 2000**.

HASAN, M., ALFREDO, K., MURTHY, S., & RIFFAT, R. (2021). Biodegradation of salicylic acid, acetaminophen and ibuprofen by bacteria collected from a full-scale drinking water biofilter. **Journal of Environmental Management**, 295, 113071.

HE, K., HAIN, E., TIMM, A., TARNOWSKI, M., & BLANEY, L. (2019). Occurrence of antibiotics, estrogenic hormones, and UV-filters in water, sediment, and oyster tissue from the Chesapeake Bay. **Science of the total Environment**, 650, 3101-3109.

HENA, S., GUTIERREZ, L., & CROUE, J. P. (2021). Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 403, 124041.

HIBA, Z. I. N. D., MONDAMERT, L., REMAURY, Q. B., CLEON, A., LEITNER, N. K. V., & LABANOWSKI, J. (2021). Occurrence of carbamazepine, diclofenac, and their related metabolites and transformation products in a French aquatic environment and preliminary risk assessment. **Water Research**, 196, 117052.

HOLANDA, F. H., BIROLI, W. G., & MORAIS, E. S. (2019). Study of biodegradation of chloramphenicol by endophytic fungi isolated from *Bertholletia excelsa* (Brazil nuts). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology** 20, 101200.

HU, C. Y., DU, Y. F., LIN, Y. L., HUA, S. J., HOU, Y. Z., DENG, Y. G., ... & WU, C. H. (2020). Kinetics of iohexol degradation by ozonation and formation of DBPs during post-chlorination. **Journal of Water Process Engineering**, 35, 101200.

HUANG, L., SHEN, R., & SHUAI, Q. (2021). Adsorptive removal of pharmaceuticals from water using metal-organic frameworks: A review. **Journal of Environmental Management**, 277, 111389.

HUANG, X., TU, Y., SONG, C., LI, T., LIN, J., WU, Y., LIU, J., WU, C., 2016. Interactions between the antimicrobial agent triclosan and the bloom-forming cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. **Aquatic Toxicology** 172, 103–110.

JIANG, R., LIU, J., HUANG, B., WANG, X., LUAN, T., & YUAN, K. (2020). Assessment of the potential ecological risk of residual endocrine-disrupting chemicals from wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, 714, 136689.

JURECZKO, M., PRZYSTAŚ, W., KRAWCZYK, T., GONCIARZ, W., & RUDNICKA, K. (2021). White-rot fungi-mediated biodegradation of cytostatic drugs-bleomycin and vincristine. **Journal of Hazardous Materials**, 407, 124632.

KAMPOURIS, I. D., ALYGIZAKIS, N., KLÜMPER, U., AGRAWAL, S., LACKNER, S., CACACE, D., ... & BERENDONK, T. U. (2022). Elevated levels of antibiotic resistance in groundwater during treated wastewater irrigation associated with infiltration and accumulation of antibiotic residues. **Journal of Hazardous Materials**, 423, 127155.

KHAN, H. K., REHMAN, M. Y. A., JUNAID, M., LV, M., YUE, L., HAQ, I. U., ... & MALIK, R. N. (2021). Occurrence, source apportionment and potential risks of

selected PPCPs in groundwater used as a source of drinking water from key urban-rural settings of Pakistan. **Science of The Total Environment**, 151010.

KŘESINOVÁ, Z., LINHARTOVÁ, L., FILIPOVÁ, A., EZECHIÁŠ, M., MAŠÍN, P., & CAJTHAML, T. (2018). Biodegradation of endocrine disruptors in urban wastewater using *Pleurotus ostreatus* bioreactor. **New biotechnology**, 43, 53-61.

LI, A., CAI, R., CUI, D., QIU, T., PANG, C., YANG, J., ... & REN, N. (2013). Characterization and biodegradation kinetics of a new cold-adapted carbamazepine-degrading bacterium, *Pseudomonas* sp. CBZ-4. **Journal of Environmental Sciences**, 25(11), 2281-2290.

LI, Y., CHEN, H., WANG, Y., YANG, Z., & ZHANG, H. (2021). Efficient biodegradation of chlortetracycline in high concentration from strong-acidity pharmaceutical residue with degrading fungi. **Journal of Hazardous Materials**, 127671.

LIANG, H., GONG, J., ZHOU, K., DENG, L., CHEN, J., GUO, L., ... & LIU, X. (2021). Removal efficiencies and risk assessment of endocrine-disrupting chemicals at two wastewater treatment plants in South China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 225, 112758.

MALLAK, A. M., LAKZIAN, A., KHODAVERDI, E., HAGHNIA, G. H., & MAHMOUDI, S. (2020). Effect of *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor* on triclosan biodegradation and activity of laccase and manganese peroxidase enzymes. **Microbial Pathogenesis**, 149, 104473.

MASJOUDI, M., GOLGOLI, M., NEJAD, Z. G., SADEGHZADEH, S., & BORGHEI, S. M. (2021). Pharmaceuticals removal by immobilized laccase on polyvinylidene fluoride nanocomposite with multi-walled carbon nanotubes. **Chemosphere**, 263, 128043.

MOJIRI, A., ZHOU, J., VAKILI, M., & VAN LE, H. (2020). Removal performance and optimisation of pharmaceutical micropollutants from synthetic domestic wastewater by hybrid treatment. **Journal of Contaminant Hydrology**, 235, 103736.

OSORIO, V., CRUZ-ALCALDE, A., & PÉREZ, S. (2022). Nitrosation and nitration of diclofenac and structurally related nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in nitrifying activated sludge. **Science of The Total Environment**, 807, 150533.

POMPEI, C. M. E., CAMPOS, L. C., DA SILVA, B. F., FOGO, J. C., & VIEIRA, E. M. (2019). Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration. **Chemosphere**, 226, 210-219.

PRIMOŽIČ, M., KRAVANJA, G., KNEZ, Ž., CRNJAC, A., & LEITGEB, M. (2020). Immobilized laccase in the form of (magnetic) cross-linked enzyme aggregates

for sustainable diclofenac (bio) degradation. **Journal of Cleaner Production**, 275, 124121.

PRIYA, A. K., GNANASEKARAN, L., RAJENDRAN, S., QIN, J., & VASSEGHIAN, Y. (2021). Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products from aquatic systems using advanced treatment-A review. **Environmental Research**, 112298.

PYPE, R., SEPTAVAU, J., AMAR, B. O. H., & DEBASTE, F. (2019). Polymerization and formation of insoluble byproducts of diclofenac using *Trametes versicolor* laccases—Experimental study and modelling. **Journal of Water Process Engineering**, 32, 100948.

SUI, Q., YAN, P., CAO, X., LU, S., ZHAO, W., & CHEN, M. (2016). Biodegradation of bezafibrate by the activated sludge under aerobic condition: Effect of initial concentration, temperature and pH. **Emerging Contaminants**, 2(4), 173-177.

SENGAR, A., & VIJAYANANDAN, A. (2021). Human health and ecological risk assessment of 98 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) detected in Indian surface and wastewaters. **Science of The Total Environment**, 150677.

SHAHID, M. J., ARSLAN, M., ALI, S., SIDDIQUE, M., & AFZAL, M. (2018). Floating wetlands: a sustainable tool for wastewater treatment. **Clean–Soil, Air, Water**, 46(10), 1800120.

SHARMA, K., KAUSHIK, G., THOTAKURA, N., RAZA, K., SHARMA, N., & NIMESH, S. (2020). Enhancement effects of process optimization technique while elucidating the degradation pathways of drugs present in pharmaceutical industry wastewater using *Micrococcus yunnanensis*. **Chemosphere**, 238, 124689.

SNOUSY, M. G., RASHAD, A. M., EBIAD, M. A. E. S., HELMY, H. M., & ABD EL BASSIER, M. A. (2018). Lead and associated micropollutant propagations in the North Suez Gulf, Egypt. **International Journal of Environmental Research**, 12(3), 357-371.

SUZUKI, K., HIRAI, H., MURATA, H., & NISHIDA, T. (2003). Removal of estrogenic activities of 17 β -estradiol and ethinylestradiol by ligninolytic enzymes from white rot fungi. **Water Research**, 37(8), 1972-1975.

TAN, X., WAN, Y., HUANG, Y., HE, C., ZHANG, Z., HE, Z., ... & SHU, D. (2017). Three-dimensional MnO₂ porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A. **Journal of Hazardous Materials**, 321, 162-172.

TARA, N., ARSLAN, M., HUSSAIN, Z., IQBAL, M., KHAN, Q. M., & AFZAL, M. (2019). On-site performance of floating treatment wetland macrocosms

augmented with dye-degrading bacteria for the remediation of textile industry wastewater. **Journal of Cleaner Production**, 217, 541-548.

TORO-VÉLEZ, A. F., MADERA-PARRA, C. A., PEÑA-VARÓN, M. R., LEE, W. Y., BEZARES-CRUZ, J. C., WALKER, W. S., ... & LENS, P. N. L. (2016). BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, 542, 93-101.

TRAN, N. H., & GIN, K. Y. H. (2017). Occurrence and removal of pharmaceuticals, hormones, personal care products, and endocrine disrupters in a full-scale water reclamation plant. **Science of the Total Environment**, 599, 1503-1516.

WANG, M., LI, J., SHI, H., MIAO, D., YANG, Y., QIAN, L., & GAO, S. (2018). Photolysis of atorvastatin in aquatic environment: influencing factors, products, and pathways. **Chemosphere**, 212, 467-475.

WANG, J., & WANG, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. **Journal of Environmental Management**, 182, 620-640.

WANG, S., & WANG, J. (2017). Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 321, 639-646.

WOJCIESZYŃSKA, D., & GUZIK, U. (2020). Naproxen in the environment: its occurrence, toxicity to nontarget organisms and biodegradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 104(5), 1849-1857.

WU, C., Zhang, K., Huang, X., & Liu, J. (2016). Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris. *Environmental Science and pollution research*, 23(9), 8819-8826.

YAN, P., CHEN, Z., WANG, S., ZHOU, Y., LI, L., YUAN, L., ... & KANG, J. (2021). Catalytic ozonation of iohexol with α -Fe₀. 9Mn₀. 1OOH in water: Efficiency, degradation mechanism and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, 402, 123574.

YANG, L. H., QIAO, B., XU, Q. M., LIU, S., YUAN, Y., & CHENG, J. S. (2021). Biodegradation of sulfonamide antibiotics through the heterologous expression of laccases from bacteria and investigation of their potential degradation pathways. **Journal of Hazardous Materials**, 416, 125815.

YUAN, X., HU, J., LI, S., & YU, M. (2020). Occurrence, fate, and mass balance of selected pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an urbanized river. **Environmental Pollution**, 266, 115340.

YU, C. P., Deeb, R. A., & Chu, K. H. (2013). Microbial degradation of steroidal estrogens. **Chemosphere**, 91(9), 1225-1235.

ZHAO, X., Zheng, Y., Hu, S., Qiu, W., Jiang, J., Gao, C., ... & Quan, F. (2021). Improving urban drainage systems to mitigate PPCPs pollution in surface water: A watershed perspective. *Journal of Hazardous Materials*, 411, 125047.

ZHOU, R., Lu, G., Yan, Z., Jiang, R., Bao, X., & Lu, P. (2020). A review of the influences of microplastics on toxicity and transgenerational effects of pharmaceutical and personal care products in aquatic environment. *Science of The Total Environment*, 732, 139222.

Autores

Jordana Quaglia P. Silva, Nairana Mithieli de Queiroz Eskuarek Melo, Thaís Marques Uber, Vinicius Mateus Salvatori Cheute

Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá.

E-mails: jordanaqps@gmail.com, nairanameskuarek@gmail.com, thaisuber@gmail.com, vinimateusopo@gmail.com.

Biodegradação e biorremediação de plásticos

Clenivaldo Pires da Silva, Esperança Edna Alexandre Chibite, Michele Harumi Motoyama

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c8>

Resumo

Os plásticos atualmente são um grande problema ecológico em todo mundo, e o uso destes é amplo, que vai a objetos domésticos de uso geral, vestimentas, partes dos veículos automotivos, computadores, e quase todo tipo de embalagem de produtos de higiene e alimentação. Observando que a maioria dos plásticos ainda são derivados do petróleo, na qual é originária dos subprodutos da indústria, e que tem origem tanto do óleo bruto quanto do gás natural. Sendo que no refino, o petróleo é fracionado em diversos tipos de materiais, como nafta, gasolina, querosene, óleos lubrificantes etc. É da nafta que são extraídas as substâncias que vão compor os plásticos. Ou seja, os plásticos são formados por macromoléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou mais unidades químicas simples sendo unidas entre si por reações químicas chamadas de reações de polimerização. Por devido à falta de manejo adequado destes resíduos derivados de plásticos, os chamados microplásticos vêm se tornando os principais vilões do planeta. Já que os mesmos possuem de 1 a 5 mm de diâmetro, este vem sendo encontrado nos solos, rios, oceanos, passou a estar em nossa cadeia alimentar. O objetivo deste capítulo é revisar artigos mais recentes do uso de microrganismos na biodegradação e biorremediação de plásticos nos ambientes naturais.

Palavras chaves: Micro-plásticos, Microorganismo, Ambientes Naturais.

Abstract

Plastics have been a huge ecological problem around the world. Their use is widespread, ranging from general purpose household utensils to clothing, vehicle parts and computers. Furthermore, they are also present in almost all types of packages for food and hygiene. The raw materials for almost all types of plastic are crude oil and natural gas. In the refining process the oil is broken down into several types of materials, such as naphtha, gasoline, kerosene, lubricating oils, etc. The plastics are made from the substances that are extracted from naphtha. More precisely, plastics are made of macromolecules, which are characterized by multiple repetition of one or more simple chemical units joined together by chemical reactions called polymerization reactions. Due to the lack of proper handling of the wastes derived from plastics, the so-called micro-plastics are turning into the main villains of the planet. These particles are about 1 to 5 mm in

diameter, and they have been found in soils, rivers, oceans, and they became part of our food chain. The aim of this chapter is to present an analysis of the most recent research articles that were published on the use of microorganisms for the biodegradation and bioremediation of plastics in natural environments.

Key-words: Micro-plastics, Microorganism, Natural Environments.

1. Introdução

Atualmente, os plásticos vêm causando diversos problemas ambientais em diversos países, principalmente o Brasil. Para The World Wide Fund - Fundo Mundial para a Natureza (WWF, 2019), o país é o quarto maior que gera lixo plástico ficando atrás somente dos EUA, China e Índia. O estudo aponta que mais de 104 milhões de toneladas de plástico irão poluir nossos ecossistemas até 2030. Nem todos os plásticos são derivados do petróleo, alguns são de fontes renováveis como a cana-de-açúcar ou o milho, mas a grande maioria é originária dos subprodutos da indústria do petróleo, e tem origem tanto do óleo bruto quanto do gás natural.

Os plásticos passaram a estar presente nos utensílios domésticos, em equipamentos e brinquedos, na construção civil e nos transportes, em nossas roupas e em quase todo tipo de embalagem que acomoda produtos de higiene e alimentação (FAGUNDES; MISSIO, 2019). No entanto, os plásticos tornaram-se grande problema ecológico, devido às suas propriedades químicas, pelo seu uso irrestrito e pelo manejo inadequado de seus resíduos. Sendo encontrado nos solos, rios, oceanos, passou a estar em nossa cadeia alimentar. Os micros plásticos vêm se tornando os principais vilões do planeta, pois estão em toda parte sem serem vistos, pois possuem de 1 a 5 mm de diâmetro. Já foram encontrados em ambientes terrestres, marinhos e reservas de água doce, mas também na água de torneira e engarrafada, no sal marinho, no mel, na cerveja, nos frutos do mar e em peixes consumidos pelo homem (CHAVES, 2019).

Existem diversos programas de reciclagem, mas nem sempre é economicamente viável, então torna-se necessário estudar os vários métodos de biodegradação de plásticos (MUTHUKUMAR; VEERAPPAPILLAI, 2021). Esta revisão teve como objetivo compilar artigos recentes do uso de microrganismos na biodegradação e biorremediação de plásticos nos ambientes naturais. Foi realizado um levantamento nas bases de dados (PUBMED, Science

Direct e Google Scholar), no período de 2018 a 2021, usando restrições ou combinações de termos: '**Plásticos**', '**Biorremediação**', '**Biodegradação**', '**polímeros**', '**polietileno**', '**poliuretano**', '**polipropileno** em inglês e português. Plataformas de conteúdos científicos, como o Portal de Periódicos **CAPES** e buscas diretas a notícias e sites relacionados com o tema também foram utilizadas. Os termos foram agrupados em 3 grupos: Plástico: História, Composição e os Tipos; Plásticos e o meio ambiente: Entendendo o problema; A Biodegradação/Biorremediação por Fungos e Bactérias.

2. Plásticos: História, Composição e os Tipos

A palavra plástico deriva do grego *plastikos*, que significa algo possível de ser moldado em diferentes formas (GOEL, NITHIN, 2017). Deste modo, a história conta que o plástico vem da contribuição de vários inventores, e cada um deles obteve avanços significativos. O destaque é para o químico belga, Leo Baekeland (1863-1944), que foi o primeiro a criar um plástico totalmente sintético e comercialmente viável, chamado de Bakelite (ou baquelite).

Deste modo, surge a era dos plásticos modernos, sendo a maioria sintética e obtida a partir de recursos não renováveis, como petróleo bruto, carvão e gás natural (GOEL; NITHIN, 2017; AUGUSTA et al., 1993). No refino, o petróleo é fracionado em diversos tipos de materiais, como nafta, gasolina, querosene, óleos lubrificantes etc. É da nafta que são extraídas as substâncias que vão compor os plásticos, que são: propeno, eteno, butadieno, benzeno, xileno e tolueno. Em suma, pode-se dizer que os plásticos são formados por macromoléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou mais unidades químicas simples sendo unidas entre si por reações químicas chamadas de reações de polimerização (CRUZ; SOUZA; FREITAS, 2020). Ou seja, os plásticos são compostos majoritariamente de polímeros que podem ser orgânicos ou sintéticos, em estado sólido e modelados por ação do calor ou da pressão (DINIZ SILVA et al., 2021).

Segundo a ONG Recicloteca (2020), os plásticos são divididos em grupos de acordo com as suas características de fusão ou derretimento (Tabela 1). O primeiro grupo é dos termoplásticos que amolecem ao serem aquecidos, podendo ser moldados, e quando resfriados ficam sólidos e tomam uma nova forma. Esse processo pode ser repetido várias vezes. Já os plásticos termofixos

(ou termorrígidos), mesmo que sejam aquecidos, não irão amolecer, e assim não poderá ser moldado novamente, devido à formação de estrutura molecular interligada. Portanto, não poderá ser reciclado.

Tabela 1. Tipos de plásticos e suas aplicações.

TIPOS	APLICAÇÕES
TERMOFIXOS OU TERMORRÍGIDOS	
PU – Poliuretanos EVA–Poliacetato de Etileno Vinil	Solados de calçados, interruptores, peças industriais elétricas, peças para banheiro, pratos, travessas, cinzeiros, telefones etc.
TERMOPLÁSTICOS mais de 80% dos produtos	
PET-polietileno tereftalado	Corresponde por Frascos de refrigerantes, produtos farmacêuticos, produtos de limpeza, mantas de impermeabilização e fibras têxteis etc.
PEAD–polietileno de alta densidade	Embalagens para cosméticos, frascos de produtos químicos e de limpeza, tubos para líquidos e gás, tanques de combustível para veículos automotivos etc.
V ou PVC–policloreto de vinila	Frascos de água mineral, tubos e conexões de encanamento, calçados, encapamentos de cabos elétricos, equipamentos médico-cirúrgicos, esquadrias e revestimentos, etc.
PEBD–polietileno de baixa densidade	Embalagens de alimentos, sacos industriais, sacos para lixo, lonas agrícolas, filmes flexíveis para embalagens e rótulos de brinquedos, etc;
PP–polipropileno	Embalagens de massas e biscoitos, potes de margarina, seringas descartáveis, equipamentos médico-cirúrgicos, fibras e fios têxteis, utilidades domésticas, autopeças (pára-choques de carro).
PS –poliestireno	Copos descartáveis, placas isolantes, aparelhos de som e tv, embalagens de alimentos, revestimento de geladeiras, material escolar.
Outros	Plásticos especiais e de engenharia, CDs, eletrodomésticos, corpos de computadores etc.

Fonte: Recicloteca, 2020.

3. Plásticos e o Meio ambiente: Entendendo o problema

O plástico tem se tornado um dos assuntos mais comentados na sociedade atual tendo em vista que a produção de plástico aumentou consideravelmente nos últimos anos e vem sendo descartado incorretamente (BAIA et al, 2020). O lixo encontrado nos oceanos é composto por 80% de plástico ele está presente tanto nas águas superficiais, linhas costeiras e fundo marinho (MORALES-CASELLES et al., 2021). Este mesmo estudo destaca que dentre 10 resíduos (maiores de 3 cm) presentes nos oceanos, 8 eram algum tipo de plástico.

Os detritos plásticos que se acumulam nos oceanos representam uma séria ameaça à flora e fauna marinha (MUTHUKUMAR; VEERAPPAPILLAI, 2021). Um dos principais responsáveis é o PET (Politereftalato de etileno). O enorme uso do PET se deve à sua ampla diversidade de aplicações, que vai desde indústrias têxtil (multifilamento) até as indústrias de alimentos, principalmente pelas indústrias de refrigerantes e suco (PACHECO et al. 2021). A marca de refrigerante Coca-Cola tem sido considerada por uma auditoria internacional como a mais poluidora do mundo (Break Free From Plastic, <https://www.breakfreefromplastic.org/>). O descarte das garrafas PET é estimado em cerca de 4,7 bilhões de unidades por ano e o material acaba contaminando os rios e canais, indo para lixões ou espalhados por terrenos vazios (PACHECO et al., 2021).

4. Biodegradação e biorremediação por microrganismos

4.1. A Biodegradação

Quimicamente, os plásticos são polímeros de longas cadeias de hidrocarbonetos com alto peso molecular, derivados principalmente de produtos petroquímicos (HEES et al, 2019). Com o atual cenário de produção e uso global de plástico aliado à sua resistência à degradação no meio ambiente e aos problemas de poluição causados por estes, várias pesquisas buscam soluções ecologicamente sustentáveis, como a biodegradação, para a mitigação deste grande mal ambiental.

A biodegradação é definida como a capacidade de uma ou mais culturas de microrganismos para utilizar o polímero sintético como única fonte de carbono (SIVAN, 2011). A degradação de plástico é uma alteração física ou química que

ocorre como resultado de fatores abióticos (luz, calor, umidade e condições químicas) e de fatores bióticos (atividade biológica) (TOKIWA, et al, 2009). Devido a sua composição química e peso molecular, a degradação do plástico pode levar milhões de anos.

Para Alshehrei, (2017), a capacidade de degradar os polímeros por microrganismos diminui com o aumento do peso molecular destes pois, há diminuição da solubilidade do polímero, o que o torna desfavorável para o ataque microbiano, visto que este precisa ser assimilado na membrana da célula bacteriana e decomposto por enzimas celulares.

A degradação biológica envolve a atividade de microrganismos como bactérias e fungos. Geralmente, os plásticos podem ser biodegradados aerobicamente na natureza e no solo bem como anaerobicamente em sedimentos e aterros sanitários. Neste processo, são produzidos, aerobicamente, subprodutos como dióxido de carbono e água e outras substâncias orgânicas menores a partir da quebra de moléculas orgânicas na presença de oxigênio e anaerobicamente, dióxido de carbono, água e metano (ISHIGAKI et al, 2004). No processo anaeróbico os microrganismos usam como aceptor de elétrons nitrato, sulfato, ferro, manganês e dióxido de carbono (ALSHEHREI, 2017).

Durante a biodegradação, como os polímeros são constituídos por cadeias longas e são insolúveis em água, os microrganismos são incapazes de transportá-los diretamente pelas membranas externas das suas células. Os microrganismos desenvolveram estratégias que consistem em excretam enzimas extracelulares (exoenzimas) que despolimerizam os polímeros extracelulares produzindo cadeias com moléculas menores como oligômeros, dímeros e monômeros que podem passar pela membrana semipermeável da célula bacteriana (Figura 01).

A biodegradação aeróbica, também conhecida como respiração aeróbica, participa do microrganismo aeróbio e neste processo, os microrganismos, usam como aceptor final de elétrons o oxigênio para quebrar moléculas orgânicas maiores em moléculas menores.

Os principais polímeros produzidos e com importância econômica (Figura 02) são polieteno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PUR), Poliamida (PA), polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS), e polivinil (PVC) (DANSO, et al

2019). No entanto, nem todos os polímeros exibem o mesmo padrão de degradabilidade.

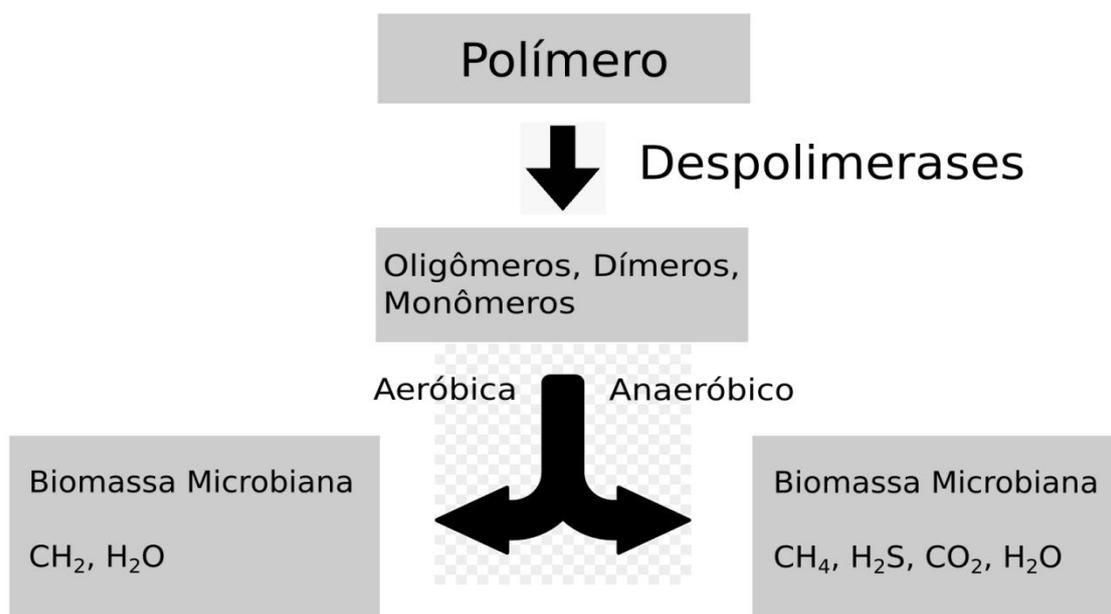


Figura 1. Caminhos que indicam reações durante a degradação de um polímero. Fonte: Adaptação do autor Alshehrei (2017).

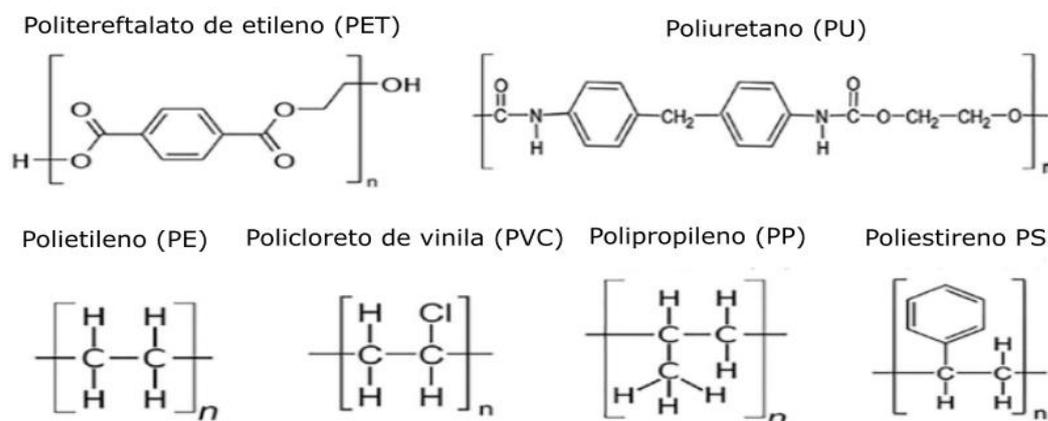


Figura 2. Estrutura Química dos Polímeros. Fonte: Mohanan et al, 2020.

4.1.1. Politereftalato de etileno (PET)

É um dos principais petroplásticos sintéticos produzido em grande escala com produção anual de 56 milhões de toneladas em 2013 (NEUFELD et al.,

2016). PET é constituído por poliésteres aromáticos com altas temperaturas de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 75-80 °C no ar. É usado para uma variedade de aplicações como na produção de garrafas PET, películas PET e fibras na indústria têxtil. Poucas bactérias e fungos foram descritos com capacidade de degradar este polímero. Tem sido citado principalmente o filo Actinobacteria, a maioria Gram – positiva, gêneros *Thermobifida* e *Thermomonospora* (DANSO, 2019).

Quanto aos mecanismos de degradação de PET, Yoshida et al. (2016), demonstraram que a enzima PETase converte o PET em mono (2-h hidroxietil) ácido tereftálico (MHET), com quantidades mínimas de ácido tereftálico ácido (TPA) e bis (2-hidroxietil) -TPA como produtos secundários. Outra enzima, MHETase (digestão por MHET enzima), hidrolisa ainda mais o MHET em dois monômeros, TPA e EG (Figura3).

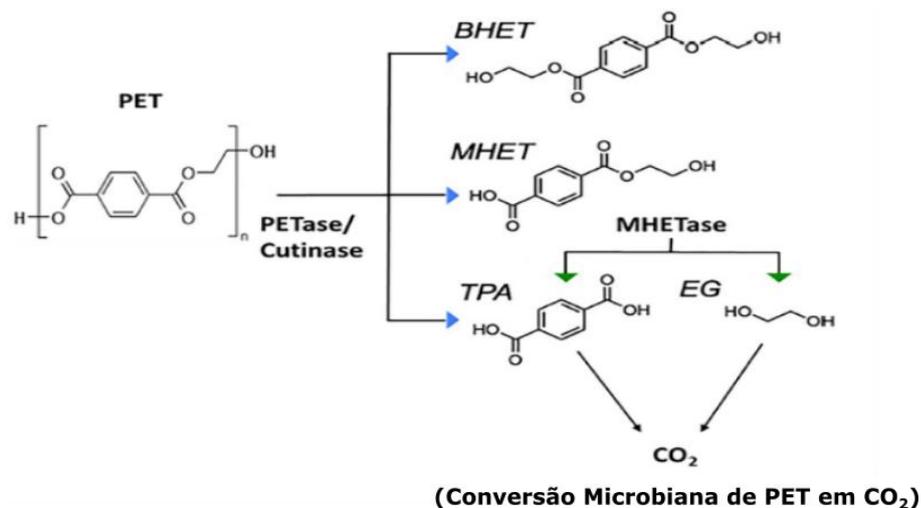


Figura 3. Biodegradação de PET. Fonte: Mohanan et al, 2020.

4.1.2. Polipropileno (PP)

É um dos polímeros mais usados entre os polímeros sintéticos, na produção de molduras de plástico, pastas fixas, suturas não absorvíveis, fraldas, entre outros. Pode ser degradado pela exposição à radiação ultravioleta da luz solar, e pode ser oxidado em altas temperaturas. Algumas pesquisas descreveram a capacidade de certas espécies de fungos como *Aspergillus niger*

e bactérias como *Pseudomonas* e *Vibrio* com poder biodegradável para este polímero (ALSHEHREI, 2017).

4.1.3. Polieteno (PE)

O polietileno (PE) é um polímero estável, constituído por cadeia longa de etileno e é produzido como polietileno de alta densidade. Geralmente tem uma estrutura semicristalino e é extremamente resistente à biodegradação, no entanto, foi reportado que oligômeros de PE de baixo peso molecular (MW = 600-800) podem ser parcialmente degradados por *Actinobacter* spp. após a dispersão, enquanto o PE de alto peso molecular não pode ser degradado.

Alguns Actinomicetos como *Streptomyces* e fungos como *Aspergillus* e *Penicillium* têm sido usados em pesquisas para facilitar esse processo (ALSHEHREI, 2017). Após algum tratamento é possível tornar as cadeias de carbono do polímero sensíveis à biodegradação. São produzidos anualmente mais de 100 milhões de toneladas de PE globalmente e geralmente, este polímero é usado na indústria de embalagens como um dos principais materiais de embalagem (PLASTICS EUROPE, 2018).

4.1.4. Poliestireno (PS)

É um polímero sintético, hidrofóbico constituído por monômeros de estireno. Amplamente usado na indústria de embalagens e na produção de artigos de uso diário como CD, talheres, placas de Petri, etc (DANSO, 2019). É um polímero reciclável, mas não biodegradável embora algumas pesquisas tenham reportado que cepa de *Actinomicetos* tenham sido capazes de degradar este polímero, mas com um poder muito baixo (ALSHEHREI, 2017). Embora nenhuma bactéria seja conhecida por degradar o polímero, um número maior de gêneros bacterianos que são capazes de metabolizar o monômero estireno como fonte única de carbono são conhecidos (DANSO, 2019).

4.1.5. Cloreto de polivinila (PVC)

O PVC é o terceiro polímero sintético mais produzido, após o PE e PP (DANSO, 2019). É um plástico forte que resiste a diferentes fatores, como abrasão e produtos químicos, e possui uma baixa absorção de umidade (ALSHEHREI, 2017). E pode ser encontrado em sua forma rígida ou plastificada.

Contudo, a poluição causada por este polímero é muito séria. Muitos estudos relataram sobre a degradação térmica e fotodegradação do PVC mas a biodegradação do PVC foi tentada em muitas pesquisas contudo poucos microrganismos demonstraram essa capacidade (MOHANAN, 2020).

4.2. Biorremediação

A biorremediação é uma técnica utilizada para tratar os contaminantes e reduzir o impacto da poluição, seja no solo, na água ou no ar. É um processo que utiliza organismos vivos para degradar ou reduzir diversos poluentes seja orgânico ou inorgânico, os organismos podem ser microrganismos como bactérias e fungos, plantas, ou de substâncias obtidas a partir deles. Dessa forma, a biorremediação é uma ótima técnica para esta situação em que o meio ambiente está vivendo (BHAT, 2019).

Segundo Idowu (2021) existem determinadas condições que favorecem a biorremediação, como: a capacidade do microrganismo sobreviver e apresentar bioatividade até mesmo nas condições de poluição; habilidade do organismo utilizar o poluente como substrato; o sistema contaminante e enzima precisa estar próximo, sendo no interior ou no exterior da célula; o microrganismos deve ter enzimas eficazes para a biorremediação; é necessário condições ambientais favoráveis adequadas para aumentar o potencial da biorremediação.

A biorremediação pode ser realizada tanto no local da contaminação como em outro lugar, dessa forma dependendo da localização do tratamento do resíduo essa técnica pode ser classificada em biorremediação in situ ou em biorremediação ex situ. O in situ é o tratamento feito no local da contaminação ou poluição, já o ex situ é retirado o material contaminante do local de origem e é tratado em um lugar longe do sítio de contaminação (IDOWU et al., 2021).

4.2.1. Biorremediação por bactéria

De acordo com Idowu (2021) os microrganismos têm a capacidade de quebrar as cadeias moleculares em polímeros como o PET por meio da degradação. Na biorremediação um dos processos bastante utilizado é a degradação, mas isso não quer dizer que a biodegradação pode resultar em uma biorremediação total. Durante a biodegradação a quebra das cadeias

moleculares leva a diminuição do tamanho total das macromoléculas que formam o polímero (IDOWU et al., 2021; PRAKASH et al., 2013).

Em 2016 foi descoberto a bactéria *Ideonella sakaiensis* 201-F6 que degrada o poli (tereftalato de etileno) (PET), usando o plástico como fonte de energia e fonte de carbono, estes produzem 2 enzimas capazes de hidrolisar o PET (YOSHIDA et al., 2016) (Figura 4). Ambas as enzimas são capazes de converter o PET em monômeros benignos ao meio ambiente, a primeira enzima é a PETase, uma enzima do tipo α/β -hidroxilase que converte o PET em mono-(2-hidroxi) tereftalato (MHET) e a segunda enzima MHETase que hidroliza MHET em tereftalato e etilenoglicol (PALM et al., 2019).

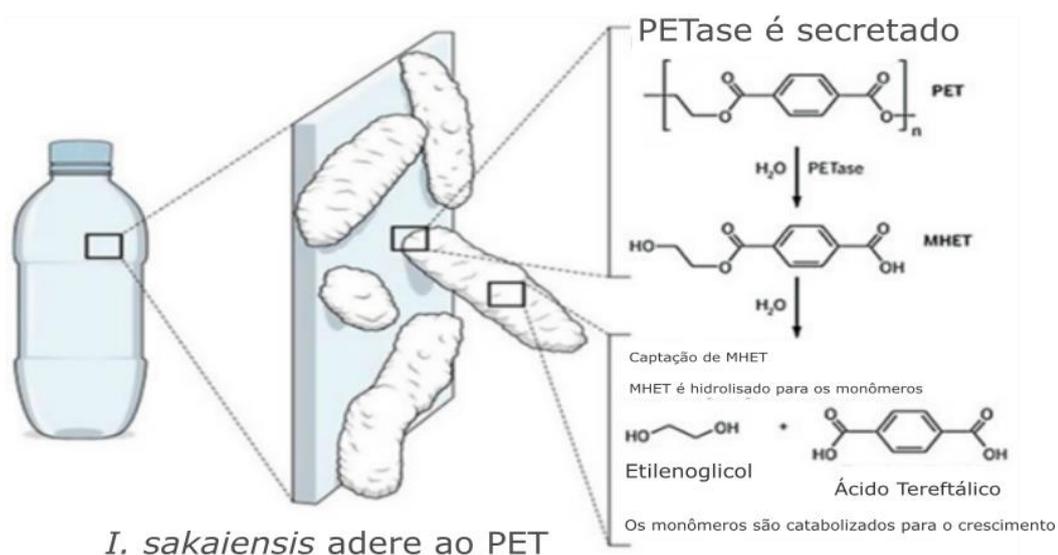


Figura 4. Plástico como fonte de energia e fonte de carbono. Fonte: CHAN, 2016.

O intermediário resultado da quebra hidrolítica volta para a célula do *I. sakaiensis* 206-F6T e é posteriormente hidrolisado pela segunda enzima MHETase, que quebra esse intermediário produzido em 2 monômeros, ácido tereftálico (TPA) e etilenoglicol (EG) (IDOWU et al., 2021).

4.2.2. Biorremediação por fungos

Um artigo publicado em 2017 evidenciou o fungo *Zalerion maritimum* com alto potencial de biorremediação de polietileno microplástico (PE), onde foi

constatado que esse organismo cresce na presença de microplásticos através da avaliação do crescimento dos fungos no meio com microplástico. Foi constatado que esse organismo cresce na presença de partículas microplásticas, com base nas modificações observadas como, variações de massa, bem como nos resultados de FTIR (*Espectroscopia* no infravermelho) e Ressonância Magnética Nuclear. Além disso, esses dados corroboram com tal conclusão, visto que a redução observada no conteúdo de lipídios e proteínas, acompanhada de aumento na concentração de carboidratos, ocorreu em maior proporção nos fungos não expostos aos microplásticos (PAÇO et al., 2017).

5. Considerações finais

Os plásticos, encontram-se intimamente ligados ao dia-a-dia da sociedade e devido ao seu alto poder de poluição estes devem ser descartados de forma segura e em locais adequados. Os microrganismos têm o potencial natural de usar produtos petrolíferos, incluindo plásticos como suas fontes de carbono e energia, ajudando assim a reduzir a ameaça de poluição do plástico no meio ambiente e, subsequentemente, mitigando as mudanças climáticas. O potencial natural dos microrganismos pode ser projetado e otimizado por meio da biotecnologia como uma forma sustentável de “limpar” a poluição do plástico que ameaça a vida na terra, na água e no ar.

6. Referências

AUGUSTA, J., JOACHIM, R., MILLER, A. AND WIDDECKE, H. A rapid evaluation plate test for the biodegradability of plastics. **Applied Microbiology and Biotechnology.**, n. 39, p. 673–678, 1993. Doi: 10.1007/BF00205073.

BAIA, B.G.F.; FONTANEZ, C.F.; SILVA, G.G.; ALMEIDA, L. D.; ASSIS, M. D.; CINEZI, G.R.; DIAS, L. Plásticos e seus impactos ambientais. **International Studies on Law & Education**, n. 3, p. 167-176, 2020. Disponível em: <http://www.hottopos.com/isle34_35/167-176JVernePlasticosF.pdf>. Acesso em: 03 de nov. 2021.

BHATT, P. Smart bioremediation technologies: Microbial enzymes. **Academic Press**, ed. 1, p. 408, 2019.

CHAVES, L.R. A ameaça dos microplásticos: Fragmentos de plásticos com dimensões micrométricas estão em todos os lugares e impõem desafios ao seu controle. 2019. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/a-ameaca-dos-microplasticos/>>. Acesso em: 03 de nov. 2021.

DINIZ SILVA, C.R.L.; CAMPOS, G.S.; MANSUR, L.D.C. P.; MATTIELLO, N.A. Inovações tecnológicas que buscam reduzir o problema gerado pelo lixo plástico. *Anais Do Congresso Nacional Universidade, EAD E Software Livre*, 2(12). Disponível: <<https://nasnuv.com/ojs2/index.php/UEADSL/article/view/594>>. Acesso em: 03 de nov. 2021.

FATIMAH,. A Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms. **Journal of Applied & Environmental Microbiology**, v. 5, n. 1, p. 8-19, 2017. DOI: 10.12691/jaem-5-1-2.

GOEL, S., NITHIN, B. Degradation of Plastics. *Advances in Solid and Hazardous Waste Management Springer*, p. 235-247. 2017. Doi: 10.1007/978-3-319-57076-1_11.

HEES,T.; ZHONG, F.; STURZEL,M. MÜLHAUPT. Tailoring hydrocarbon polymers and all-hydrocarbon composites for circular economy. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 40, 2019. Doi: 10.1002/marc.201800608.

KRUEGER, M.C.; HARMS, H.; AND SCHLOSSER, D. Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. **Applied Microbiology and. Biotechnology**, n. 99, p. 8857–8874, 2015. Doi: 10.1007/s00253-015-6879-4.

KRZMARZICK, M. J. ; TAYLOR, D. K.; FU, XIANG, AND MCCUTCHAN, A. L. Diversity and Niche of Archaea in Bioremediation. **Hindawi**, v. 2018, p. 17, 2018. DOI: 10.1155/2018/3194108.

IDOWU, S. A., AROTUPIN, D. J., AND OLADEJO, S. O. Plastic Pollution and Climate Change: Role of Bioremediation as a Tool to Achieving Sustainability. **African Handbook of Climate Change Adaptation**, 2021. Doi: 10.1007/978-3-030-45106-6_102.

MATIAS, T.P.; IMPERADOR, A.M. Visão geral das políticas de conservação do mar no Brasil e os impactos sociais e ambientais no contexto da pandemia COVID-19. *Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento*, [S. l.], v. 10, n. 12, p. e451101220786, 2021. Disponível em: <<https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/20786>>. Acesso em: 22 nov. 2021.

MOHANAN, N.; MONTAZER, Z.; SHARMA, P.K.; LEVIN, D.B. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. **Frontiers of Microbiology**, 2020. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.

MORALES-CASELLES, C.; VIEJO, J.; MARTÍ, E.; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, D.; PRAGNELL-RAASCH, H.; GONZÁLEZ-GORDILLO, I.; MONTERO, E.; ARROYO, GONZALO M.; HANKE, G.; SALVO, V.S.; BASURKO, O.C. ; MALLOS, N.; LEBRETON, L.; ECHEVARRÍA, F.; VAN EMMERIK, T.; DUARTE, C.M.; GÁLVEZ, J.A.; VAN SEBILLE, E.; GALGANI, F.; GARCÍA, C.M.; ROSS, P.S.; BARTUAL, A.; IOAKEIMIDIS, C.; MARKALAIN, G.; ISOBE, A.; CÓZAR, A. An inshore–offshore sorting system revealed from global classification of ocean

litter. **Nature Sustainability**, v. 4(6), p. 484-493, 2021. Doi: 10.1038/s41893-021-00720-8.

MUTHUKUMAR, A.; VEERAPPAPILLAI, S. Biodegradation of Plastics: A Brief Review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, Vol. 31(2), n. 36, pg. 204-209, March/April 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/282050386_Biodegradation_of_plastics_-_A_brief_review>. Acesso em: 03 de nov. 2021.

PACHECO, J.A.L.; FARIAS, R.M.; PACHECO, G.F.; PACHECO, A.P.L. Termo-oxidação acelerada em garrafas pet descartadas no meio ambiente. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.2, p. 18957-11972, feb. 2021. Doi:10.34117/bjdv7n2-509.

PAÇO, A.; DUARTE, K.; DA COSTA, J.P.; SANTOS, P.S.M.; PEREIRA, R.; PEREIRA, M.E.; FREITAS, A.C.; DUARTE, A.C.; ROCHA-SANTOS, T.A.P. Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 10-15, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.017>.

PALM G.J.; REISKY, L.; BÖTTCHER, D.; MÜLLER, H.; MICHELS, E.A.P.; WALCZAK, M.C.; BERNDT, L.; WEISS, M.S.; BORNSCHEUER, U.T.; WEBER, G. Structure of the plastic-degrading *Ideonella sakaiensis* MHEase bound to a substrate. **Nature communications**, v. 10, n. 1, p. 1-10, 2019. Doi: 10.1038/s41467-019-09326-3.

PLASTICS EUROPE. Plastics - the facts 2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics - Europe, Brussels, Belgium. 2018. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2018-Plastics-the-facts.pdf>>. Acesso em: 29 de nov. 2021.

PRAKASH, D.; GABANI, P. CHANDEL, A. K.; RONEN, Z.; SINGH, O.V. Bioremediation: a genuine technology to remediate radionuclides from the environment. **Microbial Biotechnology**, v. 6, n. 4, p. 349-360, 2013. Doi: 10.1111/1751-7915.12059.

RECICLOTECA. Plástico: história, composição, tipos, produção e reciclagem. 2020. Disponível em: <<http://www.recicloteca.org.br/material-reciclavel/plastico/>>. Acesso em: 06 de nov. 2021.

RAAMAN, N.; RAJITHA, N.; JAYSHREE, A.; JEGADEESH, R. Biodegradation of plastic by *Aspergillus* spp. isolated from polythene polluted sites around Chennai. **Journal of Academia and Industrial Research**, v. 1: p. 313-316. Doi: 10.3722-3742.

SIVAN, A. New perspectives in plastic biodegradation. **Environmental biotechnology**, n. 22, p. 422-426. Doi: 10.1016/j.copbio.2011.01.013.

SOBREIRA, G.A. O direito internacional no combate à poluição dos mares por plástico: responsabilidade estatal, instrumentos jurídicos viáveis para controle de

condutas e possíveis sanções para um Brasil poluidor do meio ambiente marinho. 2019. 67 f. Monografia (Graduação em Direito) - Faculdade de Direito, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

WWF. Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. 2019. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em: 03 de nov. 2021.

YOSHIDA, S.; HIRAGA, K.; TAKEHARA, T.; ODA, K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). **Science**, n. 351, p. 1196–1199, 2016. Doi: 10.1126/science.aad6359.

Autores

Clenivaldo Pires da Silva, Esperança Edna Alexandre, Michele Harumi Motoyama.

Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá. E-mails: pg54403@uem.br, clenivaldo2015@gmail.com, pg54952@uem.br, edchibite@gmail.com, pg402540@uem.br, micheleharumi@hotmail.com.

Aplicação de microrganismos e enzimas imobilizados em processos de biorremediação

Bruno Rafael de Lima Moraes, Cynthia Letícia Serra Cabeça, Grace Anne Vieira Magalhães

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c9>

Resumo

A biorremediação pode ser de duas formas, *in situ*, onde se faz a descontaminação do poluente no próprio local, e *ex situ*, onde o tratamento é feito fora do local de contaminação. Para esses processos, pode-se usar tanto microrganismos indígenas como microrganismos manipulados geneticamente ou com uma especificidade para biodegradação do poluente em questão. A imobilização é uma forma de otimizar o processo de descontaminação dos poluentes. Na imobilização, os microrganismos e suas enzimas possuem condições favoráveis para multiplicação e funcionamento metabólico ótimos, obtendo-se resultados melhores do que se fossem utilizados isoladamente. O biocarvão é um dos materiais mais utilizados para imobilização. As enzimas imobilizadas possuem maior eficiência na descontaminação de poluentes do que os microrganismos, e o consórcio entre enzimas e microrganismos em um material de imobilização multiplica a biodegradação dos poluentes. As aplicações de enzimas e microrganismos imobilizados são as mais diversas: biodegradação de fertilizantes, de fungicidas, inseticidas, de petróleo e produtos derivados, de resíduos da indústria farmacêutica e da indústria têxtil, de metais como o arsênio e o mercúrio, de lipídios. Em relação ao ambiente, os solos são os locais onde predomina a contaminação pelos resíduos, com destaque também para os corpos hídricos, como mares e rios. A maioria dos microrganismos imobilizados usados nos processos de biorremediação são bactérias, enquanto leveduras, fungos filamentosos e outros microrganismos são usados com menos frequência.

Palavras-chave: enzimas em biorremediação; enzimas imobilizadas; microrganismos; microrganismos imobilizados.

Abstract

Bioremediation can take two forms, *in situ*, when the pollutant decontamination is carried out on site, and *ex situ*, when treatment is carried out off-site. For these processes, one can use either indigenous microorganisms or genetically manipulated microorganisms or, still further, a microorganism possessing a specificity in biodegrading a given pollutant. Immobilization is one way to optimize

the process of pollutant decontamination. In this technique, microorganisms and their enzymes have favorable conditions for optimal multiplication and metabolic functioning, achieving better results than if they were used alone. Biochar is one of the most widely used materials for immobilization. Immobilized enzymes are more efficient in decontaminating pollutants than microorganisms and the consortium between both in an immobilization material, enhances the biodegradation of pollutants. The application of immobilized enzymes and microorganisms are the most varied: biodegradation of fertilizers, fungicides, insecticides, oil and derived products, pharmaceutical and textile industry residues, metals such as arsenic and mercury and lipids. In relation to the environment, soils are the places where contamination by residues predominates, with water bodies, such as seas and rivers, also standing out. Most immobilized microorganisms used in bioremediation processes are bacteria, while yeasts, filamentous fungi, and other microorganisms are used less frequently.

Key words: enzymes in bioremediation; immobilized enzymes; microorganisms; immobilized microorganisms.

1. Introdução

Tanto o tratamento de efluentes como a descontaminação de águas e solos poluídos, por métodos físicos e químicos muitas vezes não são eficientes, além de acarretar em problemas relacionados à sustentabilidade, ecologia e alto custo (KAUR; KROL; BRAR, 2021; ZENG *et al.*, 2021). Desta forma, o tratamento biológico por meio de microrganismos e enzimas, conhecido como biorremediação, têm sido utilizados como um tratamento ecologicamente correto dos compostos recalcitrantes (SHAKERIAN; ZHAO; LI, 2020), porém, muitas vezes com necessidade de alto tempo de retenção no tratamento (ZENG *et al.*, 2021). A utilização de microrganismos e enzimas como lacase, peróxido de lignina, peróxido de manganês, xilanase e superóxido dismutase, no tratamento de efluentes, tem a capacidade de degradar e transformar compostos tóxicos em compostos mais simples e de fácil degradação (ZENG *et al.*, 2021), além de promover adsorção, absorção, degradação parcial ou transformação dos xenobióticos, bem como a sua mineralização (GIOVANELLA *et al.*, 2020).

A biorremediação foi categorizada em 2 formas, a *in-situ*, onde ocorre o tratamento no local, sendo selecionados microrganismos nativos, presentes na natureza, e a *ex-situ*. Microrganismos resistentes a determinada composição pode ser utilizados para remoção e transformação de compostos tóxicos em menos tóxicos. Na remediação por microrganismos, alguns mecanismos de oxidação dos poluentes contam com um sistema de resistência, como no caso

da biorremediação do mercúrio, controlado pelo operon Mer, presentes em variadas espécies bacterianas (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021).

No processo de biorremediação, a bioaugmentação e bioestimulação são exemplos de tratamento de contaminação *in situ*, que possibilitam um tratamento mais rápido e eficiente, por meio da adição de culturas pré-cultivadas ou adição de agentes estimuladores de crescimento microbiano nativo (SOMMAGGIO *et al.*, 2018). O processo de bioaugmentação utiliza microrganismos indígenas coletados e cultivados, podendo também, após modificação genética ou não, serem depositados nos locais de origem a serem remediados, com o intuito de aumentar a velocidade de degradação de compostos poluentes por meio de grande quantidade de microrganismos mais eficientes em degradar os contaminantes (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021).

Já no processo de biotransformação e degradação, os compostos poluentes são transformados em compostos mais simples, que podem ser não poluentes ou de fácil degradação, remediando o composto poluente (SAEED *et al.*, 2021).

A biorremediação com microrganismos nativos requer a coleta de organismos nos locais da poluição, seguido de isolamento e identificação, por extração e amplificação do genoma (DONG *et al.*, 2021). Após o isolamento, os microrganismos podem ser modificados, por edição genômica e técnicas bioquímicas de modificações, uma vez que, a presença de genes e plasmídios responsáveis por características referentes à resistência e transformação de xenobióticos, podem auxiliar na formação de microrganismos melhores em processos de remediação de uma ampla variedade de poluentes (MADAMWAR *et al.*, 2021).

Desta forma, ferramentas biotecnológicas podem melhorar o cenário relacionado à biorremediação, tornando este processo mais eficiente, de baixo custo e sustentável.

2. Metodologia

O trabalho consistiu em revisão bibliográfica utilizando periódicos do site de busca Science Direct, considerando artigos de pesquisa do período de 2018 a 2022. As palavras chaves utilizadas para a busca de periódicos foram “bioremediation enzymes”; “bioremediation microorganism”; “immobilized

enzyme bioremediation”; “microorganisms and bioremediation” e “microorganisms immobilized in bioremediation”.

3. Enzimas e microrganismos imobilizados aplicados em processos de biorremediação

A imobilização é um método onde microrganismos selecionados podem se multiplicar em um material adequado à sobrevivência e funcionamento metabólico, com a promoção de sorção de poluentes enriquecidos nos suportes, para que haja uma interação entre os microrganismos e os poluentes e posterior remoção do poluente pelo microrganismo. Os métodos de imobilização mais comuns são: incorporação, adsorção, vinculação covalente e ligação cruzada (LU *et al.*, 2018).

Além de fornecer um ambiente adequado para o crescimento dos microrganismos, a imobilização minimiza as pressões presentes em um ambiente natural. Dessa forma, a imobilização aumenta a taxa de multiplicação e sobrevivência das células, diminui a competição, gerando uma disponibilidade maior de nutrientes, e aumenta a adaptabilidade das células ao meio onde se encontra imobilizada (ZHANG *et al.*, 2020). O tratamento por mobilização de enzimas e microrganismos apresenta alta eficiência de tratamento, estabilidade, reutilização do imobilizado e eficiente produtividade, além de baixo-custo de aplicação (DIXIT *et al.*, 2021).

Dentre os materiais que já foram utilizados para imobilização de microrganismos, existe o biocarvão, que é um material sólido, estável, poroso e bem concentrado de carbono. Esse material possui várias vantagens na remediação de solos contaminados, tais como o aumento da fertilidade e captura de carbono do solo, melhoria na adsorção de poluentes e fornecimento de nutrientes para a estabilização da comunidade microbiana. Essas características e vantagens do biocarvão oferecem um ambiente propício para os microrganismos degradarem vários tipos de compostos poluentes presentes no solo (SUN *et al.*, 2020).

Um material alternativo para substituir o biocarvão é a casca de noz, que se torna mais econômica quando usada em grande escala. É um material orgânico que não causa poluição ambiental e não é tóxico aos microrganismos. E além disso, possui propriedades que o fazem um bom produto para a adsorção

de óleo em locais contaminados (HASANZADEH *et al.*, 2020). Além da casca de noz, também já foi estudado outros materiais para a imobilização de microrganismos, como a quitosana, a palha de trigo, aparas de madeira (WAHLA *et al.*, 2020) e a escória (rocha proveniente de erupções vulcânicas) (LI *et al.*, 2020).

Dados demonstram que a biorremediação é mais eficaz quando se utiliza um material para imobilização das células do que quando se utiliza as células livres, ou seja, sem nenhum material associado às células (ZHANG *et al.*, 2020). Uma grande variedade de bactérias pode ser imobilizadas e usadas em processos de biorremediação, como pode ser visto no estudo de degradação do nitrogênio feito por Li *et al.* (2020), com destaque de bactérias dos gêneros *Pseudomonas*, *Stenotrophomonas* e *Serratia*. Na pesquisa de Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2020), pode-se ver o potencial de um desses gêneros, a *Pseudomonas*, onde foi estudada uma cepa, *Pseudomonas stutzeri* Y2, que demonstrou ser capaz de degradar um herbicida, tanto em uma situação onde o poluente possa ser encontrado em solo, como em esgoto industrial.

Microrganismos são muito importantes nos processos de biorremediação e possuem grandes vantagens em relação à sua aplicação na descontaminação de poluentes, mas, o uso de enzimas oferece maiores vantagens em comparação ao uso de microrganismos (SHAKERIAN; ZHAO; LI, 2020). A aplicação de enzimas para biorremediação tem sido bastante utilizada em diversos setores com o objetivo de reduzir contaminações em determinados ambientes, como por exemplo na degradação de resíduos industriais, utilizando lacases, peroxidases. Enzimas imobilizadas apresentam vantagens de utilização em relação a enzimas livres, por exibirem boas propriedades que permitem sua reutilização e uma maior estabilidade por até 8 semanas, melhorando suas possibilidades de aplicação, bem como a rapidez e economia do processo, produção de menos resíduos e fácil separação da solução (SHAKERIAN; ZHAO; LI, 2020). Tais enzimas também demonstram maior resistência a variações de pH e temperatura, minimizando riscos como desnaturações e fatores que podem reduzir a atividade enzimática (MEHANDIA; SHARMA; ARYA, 2020; ALMULAIKY; AL-HARBI, 2019; DIXIT *et al.*, 2021).

No tratamento de efluentes por enzimas, o principal mecanismo ocorrido é a oxidação, onde a enzima pode ser ativada por mediadores, ácidos orgânicos

ou catalisadores auxiliares, para maior efetividade e também na reutilização. Tratamento por lacase, lignina peroxidase, peroxidase de manganês, superóxido dismutase são as mais utilizadas, conhecidas por oxidação dos compostos orgânicos, quebra de anéis aromáticos e hidroxilação de compostos e transformação em compostos de baixa solubilidade em fácil precipitação. Contudo, enzimas como a celulase, lipase e amilase também são conhecidas como ecologicamente corretas e economicamente mais baratas no processo de tratamento de efluentes, promovendo hidrólise por meio da ruptura de ésteres, halogenetos de carbono e ligações peptídicas (KARIGAR; RAO, 2011; ZENG *et al.*, 2021).

Existem muitas enzimas que são utilizadas para biodegradação de compostos prejudiciais ao meio ambiente e aos seres vivos. Um dos grupos de enzimas é o dos fosfotriesterases (PTEs) que atua na hidrólise de compostos organofosforados. Algumas enzimas deste grupo podem ser encontradas nas bactérias *Brevundimonas* sp e *Sphingomonas* sp. O primeiro gênero de bactérias já é bem conhecido por ter enzimas que degradam clorpirifós, um inseticida, enquanto que para o segundo gênero de bactérias, embora não exista muitos estudos, há enzimas capazes de degradar composto organofosforado (SANTILLAN *et al.*, 2020).

Além disso, a utilização de ferramentas biotecnológicas e engenharia genética possibilitam a produção de enzimas mais eficientes e estáveis, bem como a modificação de microrganismos pode melhorar a qualidade de enzimas produzidas, a biotransformação e bioacumulação, melhorando os processos de biorremediações. (DIXIT *et al.*, 2021).

Os microrganismos podem ser usados individualmente nos materiais de imobilização, mas a união de vários microrganismos diferentes em um mesmo processo de imobilização favorece muito mais a biodegradação do poluente do que quando se usa somente uma espécie. Além de contribuir com outras vantagens, como a estabilização e o aumento da biodiversidade da comunidade microbiana no local contaminado. Ainda, o processo de biorremediação pode ser maximizado, associando enzimas específicas à degradação de determinada molécula ao consórcio microbiano (DAI *et al.*, 2020).

4. Exemplos de biorremediação onde microrganismos e suas enzimas foram utilizados

Diversas aplicações e estudos biotecnológicos de biorremediações vêm sendo desenvolvidos, podemos ver alguns exemplos de tais aplicações na Tabela 1.

Fertilizantes são muito usados em diversos tipos de culturas agrícolas para aumentar a produtividade, o que é um benefício, porém, boa parte do nitrogênio contido nesses fertilizantes são lixiviados para os lençóis freáticos, tornando a água imprópria para o consumo. Pensando nesse contexto, bactérias imobilizadas com um meio ativo composto, em escória, uma rocha sílica proveniente de erupções vulcânicas, já foram utilizadas com sucesso em laboratório, para a remoção de compostos nitrogenados que poluem os lençóis freáticos (LI *et al.*, 2020).

Microrganismos imobilizados em biocarvão já foram utilizados com sucesso na descontaminação de solos contaminados por fungicida, além de promoverem aumento na riqueza microbiana destes solos (SUN *et al.*, 2020). Também já foram usadas bactérias em consórcio imobilizadas em biocarvão, onde foi demonstrado bons resultados na degradação de um herbicida em solo contaminado em cultivo de batatas. As vantagens do uso desse consórcio de bactérias incluem aumento da biomassa vegetal, maior taxa de crescimento da planta comparado ao uso das bactérias sem o biocarvão e reabilitação da população microbiana (WAHLA *et al.*, 2020).

Outro tipo de composto poluente presente no solo e em águas residuais, o inseticida, relatado em estudos, passou pelo processo de biodegradação por bactérias e suas enzimas (SANTILLAN *et al.*, 2020). Também presente em solos e esgotos industriais, herbicidas como o Simazine, podem ser biodegradados através da aplicação de microrganismos imobilizados (ZHANG *et al.*, 2020).

Outro tipo de contaminação, que não está diretamente ligado aos solos, mas que também é muito grave e é um problema global, é a poluição dos oceanos e mares por derramamento de óleo pesado. Esse óleo tende a ficar na zona entre marés, zona localizada entre o litoral e o mar aberto. A biorremediação desse poluente tem sido estudada usando-se consórcio de microrganismos associados a enzimas imobilizadas, e os resultados têm sido promissores (DAI *et al.*, 2020).

Tabela 1. Microrganismos e enzimas imobilizadas na biorremediação e os respectivos poluentes alvos.

FOSFOTRIESTERASE		
Microrganismo	Poluente	Referência
<i>Brevundimonas</i> sp e <i>Sphingomonas</i> sp.	Clorpirifós (inseticida)	Santillan, et al., 2020
<i>Alcaligenes faecalis</i> WZ-2	Tebuconazol (fungicida)	Sun et al., 2020
Halofílicos	Óleo	Hasanzadeh et al., 2020
Consórcio de bactérias	Metribuzin (herbicida)	Wahla, et al., 2020
Várias (<i>Pseudomonas</i> principal)	Moléculas com nitrogênio	Li et al., 2020
<i>Pseudomonas stutzeri</i> Y2	Simazine (herbicida)	Zhang et al., 2020
LACASE		
Microrganismo	Poluente	Referência
Consórcio de bactérias	Óleo (derivado do petróleo)	Dai et al., 2020
<i>Micrococcus luteus</i> AD3	Atrazina (herbicida)	Li et al., 2006
<i>Ochrobactrum</i> DGVK1	Dimetilformamida (solvente orgânico)	Sanjeev Kumar et al., 2012
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Cádmio e diclorofenol (fungicida, herbicida e conservante de madeira)	Huang et al., 2015

Duas enzimas oxidorreduzidas, a lacase e a peroxidase, são bastante utilizadas na degradação química e podem ser aplicadas para a biorremediação de diversos compostos. A lacase pode ser usada na degradação de produtos farmacêuticos como a carbamazepina, o trimetoprim, o diclofenaco, o sulfametoxazol e as sulfonamidas; produtos da indústria têxtil, como os corantes

Remazol brilliant blue R, Sulfur blue 15 e o Sulfur brown GD; produtos químicos de desregulação endócrina fenólica como o bisfenol A. A peroxidase também pode ser usada na degradação de tinturas sintéticas, na degradação do pentaclorofenol, que assim como o bisfenol A, é um produto químico que desregula o sistema endócrino, e atua também na degradação de outros fenóis como p-clorofenol e catecol (SHAKERIAN; ZHAO; LI, 2020).

Outra aplicação de microrganismos imobilizados em processos de biorremediação é o uso deles para a descontaminação de efluentes industriais, como os da indústria farmacêutica. A dimetilformamida é um solvente orgânico usado em alguns setores, como na produção de medicamentos, e o descarte inadequado desse composto pode causar graves consequências para a saúde humana e a de outros seres vivos. Já existe um esforço de pesquisadores para a biorremediação dessa substância por bactérias imobilizadas, demonstrando resultado positivo para a descontaminação deste solvente em ambiente simulado, e perspectivas de uso dessas bactérias para o ambiente natural (SANJEEV KUMAR *et al.*, 2012).

Bactérias mobilizam e imobilizam o arsênio (As) naturalmente, pois entra na célula por serem semelhantes molecularmente ao fosfato quando em forma de arseniato (As V), por transportadores de fosfato ou via aqua-gliceroporinas, causando danos celulares internos. Bactérias podem excretar, metilar, quelar ou compartimentalizar o As, sendo a redução do As-V para As-III decorrência da desintoxicação, pois As-III é bombeado para fora da célula mais facilmente, sendo esta forma, mais facilmente tratada posteriormente. Indo-Pacífico *Theonella swinhoei* é uma esponja com presença de até 40% de microrganismos no seu volume corporal, e alta concentração de arsênio relacionado aos microrganismos presentes. No estudo de Shoham *et al.* (2021), as bactérias presentes em *T. swinhoei* resistentes ao As foram isoladas para estudo. Dos microrganismos isolados, 4 cepas reduziram As-V para As-III, tendo 2, apresentado bom potencial de remediação em ambientes de baixa salinidade (SHOHAM *et al.*, 2021).

Já na área de tratamento de efluentes com microrganismos, grande potencial na remediação por meio de bioacumulação e biossorção vêm sendo notados. A remoção de mercúrio, por exemplo, pode ser via redução por enzimas, como flavoenzima mercúrica redutase citoplasmática, sintetizadas por

genes de resistência ao mercúrio. Neste caso, o mecanismo de desintoxicação elucidado se deu por meio do transporte de mercúrio para o citoplasma, com redução de Hg(II) para Hg(0), seguida de difusão passiva da célula, a responsável pela remoção de Hg(0) (RANI; SRIVASTAV; KAUSHAL, 2021).

A utilização de co-cultura de simbiose entre leveduras e bactérias com o objetivo de biorremediação também tem demonstrado grandes resultados. Em efluente de fábrica de óleo de palma, com aumento de biomassa bacteriana e produção de lipídios, simultaneamente, Karim *et al.* (2021) estudaram, além da remediação, a valorização do efluente. Isto porque a produção de lipídios provenientes de microrganismos tem superioridade em relação aos óleos vegetais por conter maior percentual de gordura por massa, menor tempo de produção e não está sujeito às condições climáticas. Como o meio complexo pode sensibilizar os microrganismos, uma co-cultura em simbiose pode auxiliar na estabilidade e aumento da produção de compostos de interesse pelos microrganismos. O processo de remediação do carbono orgânico dissolvido (COD) aumentou o tempo de incubação dos microrganismos, devido a degradação ocorrida pela presença dos fungos e assimilação de compostos do efluente pelas bactérias. Para testar a remediação ocorrida, testes de toxicidade por meio da germinação de sementes de feijão foram realizados, demonstrando que o efluente tratado pela co-cultura apresentou maior índice de germinação em relação ao tratado somente por levedura, a bactéria e ao efluente sem tratamento, uma vez que compostos presentes no efluente apresentaram fitotoxicidade (KARIM *et al.*, 2021).

Essas características também são observadas em células de bactérias imobilizadas para a biorremediação. Em um estudo feito com uma associação de bactérias para remoção de óleos hidrocarbonetos, os microrganismos imobilizados foram capazes de degradar até 90% dos poluentes em condições normais e até 70% em condições de estresse (LAOTHAMTEEP; NALOKA; PINYAKONG, 2022). Em outro trabalho foi relatada uma maior capacidade de degradação para as células da associação de bactérias imobilizadas em relação às células livres, sendo capazes de remover até 88% dos compostos xenobióticos após 50 dias submetidas a 4 °C, enquanto os microrganismos livres apresentaram redução na capacidade de degradação a partir de 30 dias (GANESH KUMAR *et al.*, 2019).

Alguns microrganismos têm a capacidade de transformar metais pesados por meio de precipitação de carbonato induzida por micróbios (MICP), um processo bioquímico microbiológico, que transforma metais pesados em carbonato, promovendo a mineralização destes contaminantes. Para isto, a estabilidade e qualidade ecológica do solo é de extrema importância, pois microagregados podem desestabilizar o solo, promovendo adsorção dos metais pesados e sua migração para solos mais profundos e maiores danos ambientais, sendo mais interessante os macroagregados, que diminuem a capacidade de migração e transformações de metais pesados. Nos estudos conduzidos por Chen *et al.* (2021), em 15 dias de tratamento com *Bacillus pasteurii* ATCC 11859 e bactérias indígenas, isoladas do solo e armazenada, houve mudança das propriedades químicas e físicas do solo, apresentando aumento da condutividade e teor de sal. Também houve aumento de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, reduzindo a lixiviação de chumbo em 76% e aumento de carbonato no solo em 116%. O tratamento por MICP mostrou capacidade de aumentar a granulometria e porosidade do solo. Apresentaram também, maior resistência na redução de agregados de solo e aumento de peso (CHEN *et al.*, 2021).

O uso de bactérias e resíduos industriais produziu biossurfactante a partir de *Pseudomonas cepacia*, testado na remediação e dispersão de hidrocarbonetos em água do mar, se mostrando eficiente também na remoção de óleo em areia e solos, e pedras do mar (SOARES DA SILVA *et al.*, 2021).

Com o uso de outros microrganismos, alguns estudos puderam ser observados. Uma das principais enzimas lignolíticas é a lacase, oxidando os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em quinonas, sendo mais solúveis em água e podendo ser degradados por microrganismos. Esse processo de oxidação pode resultar em compostos mais tóxicos e mais resistentes à mineralização, sendo este, um fator limitante para a aplicação da biorremediação. Quando no solo, os xenobióticos podem sofrer absorção por plantas, lixiviação para lençol freático e incorporação na matriz do solo, formando compostos não extraíveis. Zeng *et al.* (2021) realizaram estudos para verificar se a oxidação ocorrida pela lacase proveniente da micorremediação produziu compostos mais tóxicos derivados de benzo-antraceno e benzo-pireno. Foram coletadas amostras de solo contaminadas com PAHs, extraídos e purificados e

analisados em HPLC. O solo foi cultivado em condições para crescimento dos microrganismos presentes, para teste de microcosmo, e posteriormente houve aplicação de PAH, havendo identificação dos microrganismos presentes, posteriormente. Os estudos mostraram que biorremediação por lacase pode ser considerada ecologicamente correta, uma vez que a toxicidade dos intermediários pode ser desintoxicados pela formação de resíduos não extraíveis e mais degradáveis por conta da maior solubilidade em água para PAH de alto peso molecular (ZENG *et al.*, 2021).

Outros autores testaram a remediação de águas residuárias com a microalga *Chlorella vulgaris*, demonstrando a importância da composição do efluente na escolha da microalga remediadora. No estudo, os autores testaram água residuais domésticas e municipais, demonstrando que as águas residuais domésticas, por apresentarem moderada concentração de nitrato e pH neutro, promoveram crescimento algal 10 vezes maior em relação aos cultivados em efluente municipal, com remoção de 99% do nitrato presente inicialmente, em 7 dias, demonstrando que amônio e pH ácido interferem negativamente no crescimento de microalgas. Com eficiente potencial de remoção de nitrogênio ou fósforo acima de 80%, o potencial de remediação do *Chlorella vulgaris* fica comprometido em sua utilização em temperaturas de 15°C, não sendo observado diferença entre 25 e 35°C, bem como em relação a fotoperíodos de 24 horas de luz direta ou 12 horas de períodos de claro e escuro (SOUSA *et al.*, 2021).

Diante dos presentes achados, podemos verificar a utilização com sucesso de microrganismos livres, imobilizados e associados, bem como a utilização de suas enzimas, nos diversos processos de biorremediação, demonstrando que a utilização de microrganismos é um processo verde e eficiente, podendo ser aplicado com segurança em processos de larga escala.

5. Conclusões

O processo de biorremediação é utilizado para minimizar o impacto ambiental gerado pela dispersão descontrolada de compostos xenobióticos. Os métodos empregados para retirar esses poluentes do meio ambiente, ou transformá-los em substâncias menos prejudiciais, são variados. Entre eles, encontra-se o de imobilização de microrganismos. Esse método oferece diversas

vantagens que otimizam a biorremediação dos poluentes. O biocarvão, é um dos materiais mais utilizados para a imobilização de microrganismos, mas não se pode menosprezar os outros materiais que podem oferecer benefícios, por exemplo, material mais sustentável. Além dos microrganismos, suas enzimas podem ser utilizadas isoladamente, ou em consórcio com diferentes microrganismos, aumentando a capacidade de converter substâncias tóxicas em moléculas que não agredem o meio ambiente. Dentre os poluentes onde se há estudos comprovando resultados positivos usando-se microrganismos e enzimas imobilizadas estão: herbicidas, pesticidas, moléculas nitrogenadas, derivados de petróleo, entre outros. A biorremediação é uma forma eficiente de retirar e minimizar os efeitos negativos causados por diversos poluentes, industriais ou não, e com a imobilização de microrganismos e enzimas, a capacidade de descontaminação é elevada e tem demonstrado ótimos e promissores resultados. A ampliação e estabilização do método ainda necessita de mais estudos, mas o que se tem feito e demonstrado através das pesquisas é que a imobilização é um método que gera boas expectativas em relação à descontaminação de diversos poluentes com mais eficácia e precisão, melhorando e restabelecendo solos e águas contaminadas.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem os apoios financeiros ofertados pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq).

7. Referências

ALMULAIKY, Yaaser Q.; AL-HARBI, Sami A. A novel peroxidase from Arabian balsam (*Commiphora gileadensis*) stems: Its purification, characterization and immobilization on a carboxymethylcellulose/Fe₃O₄ magnetic hybrid material. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 133, p. 767–774, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.119>.

CHEN, Minjie *et al.* Study on soil physical structure after the bioremediation of Pb pollution using microbial-induced carbonate precipitation methodology. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 411, p. 125103, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125103>.

DAI, Xiaoli *et al.* Bioremediation of intertidal zones polluted by heavy oil spilling using immobilized laccase-bacteria consortium. **Bioresource Technology**, [s. l.],

v. 309, p. 123305, 2020. [https://doi.org/ 10.1016/j.biortech.2020.123305](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123305).

DIXIT, Mandeep *et al.* Enhanced bioremediation of pulp effluents through improved enzymatic treatment strategies: A greener approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 152, p. 111664, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111664>.

DONG, Die *et al.* Improving microbial bioremediation efficiency of intensive aquacultural wastewater based on bacterial pollutant metabolism kinetics analysis. **Chemosphere**, [s. l.], v. 265, p. 129151, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129151>.

GANESH KUMAR, A. *et al.* Biodegradation of crude oil using self-immobilized hydrocarbonoclastic deep sea bacterial consortium. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 146, n. May, p. 741–750, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.006>.

GIOVANELLA, Patricia *et al.* Metal and organic pollutants bioremediation by extremophile microorganisms. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 382, p. 121024, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121024>.

HASANZADEH, Reyhaneh *et al.* Application of isolated halophilic microorganisms suspended and immobilized on walnut shell as biocarrier for treatment of oilfield produced water. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 400, p. 123197, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123197>.

KARIGAR, Chandrakant S; RAO, Shwetha S. Role of Microbial Enzymes in the Bioremediation of Pollutants: A Review. **Research Enzyme Research**, [s. l.], v. 2011, p. 11, 2011. <https://doi.org/10.4061/2011/805187>.

KARIM, Ahasanul *et al.* Microbial lipid accumulation through bioremediation of palm oil mill effluent using a yeast-bacteria co-culture. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 176, p. 106–114, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.055>.

KAUR, Gurpreet; KROL, Magdalena; BRAR, Satinder Kaur. Geothermal heating: Is it a boon or a bane for bioremediation?. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 287, p. 117609, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117609>.

LAOTHAMTEEP, Natthariga; NALOKA, Kallayanee; PINYAKONG, Onruthai. Bioaugmentation with zeolite-immobilized bacterial consortium OPK results in a bacterial community shift and enhances the bioremediation of crude oil-polluted marine sandy soil microcosms. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 292, n. PA, p. 118309, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118309>.

LI, Shuo *et al.* Dynamic characteristics of immobilized microorganisms for remediation of nitrogen-contaminated groundwater and high-throughput sequencing analysis of the microbial community. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 267, p. 114875, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114875>.

LU, Li *et al.* Removal of acenaphthene from water by Triton X-100-facilitated

biochar-immobilized *Pseudomonas aeruginosa*. [s. l.], 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA03529F>.

MISHRA, Sandhya *et al.* Recent Advanced Technologies for the Characterization of Xenobiotic-Degrading Microorganisms and Microbial Communities. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology** [s. l.], v. 9, p. 632059, 2021. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.632059>.

MEHANDIA, Seema; SHARMA, S. C.; ARYA, Shailendra Kumar. Immobilization of laccase on chitosan-clay composite beads to improve its catalytic efficiency to degrade industrial dyes. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 25, n. March, p. 101513, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101513>.

RANI, Lata; SRIVASTAV, Arun Lal; KAUSHAL, Jyotsna. Bioremediation: An effective approach of mercury removal from the aqueous solutions. **Chemosphere**, [s. l.], v. 280, p. 130654, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130654>.

SAEED, Muhammad Usama *et al.* Microbial bioremediation strategies with wastewater treatment potentialities – A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], p. 151754, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151754>.

SANJEEV KUMAR, S. *et al.* Generation of continuous packed bed reactor with PVA–alginate blend immobilized *Ochrobactrum* sp. DGVK1 cells for effective removal of N,N-dimethylformamide from industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 199–200, p. 58–63, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.053>.

SANTILLAN, Julia Yamila *et al.* Organophosphorus compounds biodegradation by novel bacterial isolates and their potential application in bioremediation of contaminated water. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 317, p. 124003, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124003>.

SHAKERIAN, Farid; ZHAO, Jing; LI, Shao Ping. Recent development in the application of immobilized oxidative enzymes for bioremediation of hazardous micropollutants – A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 239, p. 124716, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124716>.

SHOHAM, Shani *et al.* Arsenate reducing bacteria isolated from the marine sponge *Theonella swinhoei*: Bioremediation potential. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 222, p. 112522, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112522>.

SOARES DA SILVA, Rita de Cássia F. *et al.* Ecotoxicity of the formulated biosurfactant from *Pseudomonas cepacia* CCT 6659 and application in the bioremediation of terrestrial and aquatic environments impacted by oil spills. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 154, p. 338–347, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.08.038>.

SOMMAGGIO, Lais Roberta Deroldo *et al.* Ecotoxicological and microbiological assessment of sewage sludge associated with sugarcane bagasse. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 147, p. 550–557, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.009>

SOUSA, Cátia A. *et al.* Microalgae-based bioremediation of wastewaters - Influencing parameters and mathematical growth modelling. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 425, p. 131412, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131412>.

SUN, Tong *et al.* Bacterial compatibility and immobilization with biochar improved tebuconazole degradation, soil microbiome composition and functioning. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 398, p. 122941, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122941>.

WAHLA, Abdul Qadeer *et al.* Immobilization of metribuzin degrading bacterial consortium MB3R on biochar enhances bioremediation of potato vegetated soil and restores bacterial community structure. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 390, p. 121493, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121493>.

ZENG, Jun *et al.* Effects of polycyclic aromatic hydrocarbon structure on PAH mineralization and toxicity to soil microorganisms after oxidative bioremediation by laccase. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 287, p. 117581, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117581>.

ZHANG, Baoyu *et al.* Bead-immobilized *Pseudomonas stutzeri* Y2 prolongs functions to degrade s-triazine herbicides in industrial wastewater and maize fields. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 731, p. 139183, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139183>.

Autores

Bruno Rafael de Lima Moraes¹, Cynthia Letícia Serra Cabeça², Grace Anne Vieira Magalhães¹.

1. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá e Universidade Federal do Maranhão. E-mails: dfbrunorafael123@hotmail.com, gveiramagalhaes@gmail.com.
2. Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá, E-mail: leticiascabeca@gmail.com.

Aplicação de lacases em biorremediação: comparação entre enzimas livres e imobilizadas

Emanuéli Backes, Rosane Marina Peralta

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c10>

Resumo

Lacases são enzimas capazes de oxidar uma ampla gama de substratos com a redução concomitante de O₂ em água. Esta característica a torna especialmente favorável para aplicação em diversos segmentos biotecnológicos, com ênfase na biorremediação. A prática de imobilização enzimática é aplicada para transpor limitações operacionais, tais como baixa estabilidade e impossibilidade de recuperação e reuso. Distintos métodos de imobilização de lacases vem sendo estudados nos processos de remoção, transformação e/ou degradação de poluentes ambientais. Este trabalho fornece informações sobre o desempenho operacional de lacases livres e imobilizadas, bem como as particularidades dos métodos de imobilização. Embora um panorama global seja fornecido aos leitores, a seleção do método mais adequado é sempre inata às características de cada processo.

Palavras-chave: Biorremediação, enzima livre, enzima imobilizada, lacase, imobilização.

Abstract

Laccases are enzymes capable of oxidizing a wide range of substrates with the concomitant reduction of O₂ to water. This feature especially favors its application in several biotechnological segments, with emphasis on bioremediation. The enzymatic immobilization practice is applied to overcome operational limitations, such as low stability and the impossibility of recovery and reuse. Different methods of laccase immobilization have been studied in the processes of removal, transformation, and/or degradation of environmental pollutants. This work provides information about the operational performance of free and immobilized laccases, as well as the particularities of the immobilization methods. Although an overview is provided to readers, the selection of the most suitable method is always innate to the characteristics of each process.

Keywords: Bioremediation, free enzyme, immobilized enzyme, laccase, immobilization.

1. Introdução

Lacases (EC 1.10.3.2) são polifenol oxidases pertencentes à família das proteínas multi-cobre e capazes de catalisar a oxidação mono-eletrônica do substrato com redução concomitante de O₂ para H₂O (BRUGNARI *et al.*, 2018; OLAJUYIGBE *et al.*, 2019). A especificidade das lacases para com substratos fenólicos e não fenólicos intensificou o uso dessas enzimas em diversos segmentos biotecnológicos. Embora sejam amplamente difundidas em plantas, insetos e bactérias, as mais frequentemente utilizadas são lacases provenientes de fungos da podridão-branca (LONAPPAN *et al.*, 2018).

Por razões de disponibilidade, baixo preço e ausência da necessidade de reagentes químicos ambientais, a degradação enzimática, em especial com o uso de lacases, desempenha papel significativo na remoção de poluentes ambientais (ZDARTA *et al.*, 2020). Para além, os apelos verde e sustentável tornam os processos mediados por enzimas uma alternativa viável e promissora, comparativamente aos métodos convencionais de remoção de contaminantes (ZHOU, ZHANG, CAI, 2021).

No entanto, a aplicação de lacases em processos industriais ainda é limitada, dada a baixa estabilidade, fácil inativação nas condições de operação e reutilização difícil (OLAJUYIGBE *et al.*, 2019). Consequentemente, métodos de imobilização vem se mostrando uma abordagem eficaz para suprir tais limitações e tornar favorável o custo-benefício da aplicação de lacases em larga escala. Adsorção ou ligação covalente em materiais de suporte, encapsulação e reticulação (ligações cruzadas) são algumas das abordagens empregadas na imobilização enzimática (ZHANG *et al.* 2020a; ZHOU, ZHANG, CAI, 2021). A escolha do método de imobilização adequado para enzima e substrato específicos, aliado a um estudo de otimização do processo de imobilização, por exemplo, tem se mostrado promissor no desenvolvimento de um cenário ideal para uma ação enzimática economicamente fiável (BILAL *et al.*, 2019b).

Neste estudo são revisados alguns dos principais métodos de imobilização de lacase recentemente aplicados em processos de biorremediação. Além disso, o desempenho operacional entre lacases livres e imobilizadas foi comparado. Pretende-se, com este capítulo, atualizar o leitor sobre as particularidades dos métodos de imobilização e estimular mais pesquisas de aplicação dessas enzimas na área ambiental.

2. Lacases

2.1 Fontes, características estruturais e mecanismo oxidativo

Lacases são glicoproteínas, geralmente extracelulares, pertencentes a família de multi-cobre oxidases, assim como manganês oxidase, ascorbato oxidase, entre outras. Essas enzimas são capazes de conduzir a oxidação mono-eletrônica de uma gama de compostos, utilizando oxigênio molecular como acceptor final de elétrons, enquanto água é produzida como único subproduto do ciclo catalítico (Figura 1 A). A depender da fonte em que são obtidas, as lacases podem se apresentar na forma monomérica, dimérica ou tetramérica e com peso molecular variando entre 20 a 130 kDa (MOGHARABI, FARAMARZI, 2014; JANUSZ *et al.*, 2020).

Desde sua primeira identificação em 1883 em uma árvore japonesa, *Rhus vernicifera*, a atividade da lacase foi observada nos reinos Plantae, Animalia, Monera e Fungi. Na realidade, a lacase é uma enzima multifacetada e o processo fisiológico no qual está envolvida tem relação direta com sua origem. Enquanto as lacases de fontes vegetais exercem função de lignificação da parede celular das plantas, por exemplo, lacases de origem fúngica são responsáveis pelo ataque e degradação do polímero de lignina. Nos insetos, a lacase atua na esclerotização da cutícula vegetal e, quando proveniente de bactérias, estão relacionadas aos processos de síntese de pigmentos marrons nos esporos e proteção contra a luz UV (ZERVA *et al.*, 2019; JANUSZ *et al.*, 2020).

O sítio ativo das lacases contém quatro átomos de cobre: um tipo 1 (T1), um tipo 2 (T2) e dois tipo 3 (T3), que são classificados de acordo com suas características espectrais, e estão dispostos em dois sítios distintos de ligação ao substrato (ZERVA *et al.*, 2019). O íon de cobre T1, localizado na região mononuclear do centro catalítico, confere a cor azul típica da enzima e é responsável pela oxidação do substrato. Já o íon de cobre T2 forma um cluster trinuclear com os dois íons de cobre T3 (T2/T3), que é para onde os elétrons são transferidos para a redução do oxigênio à água (MOGHARABI, FARAMARZI, 2014; JANUSZ *et al.*, 2020).

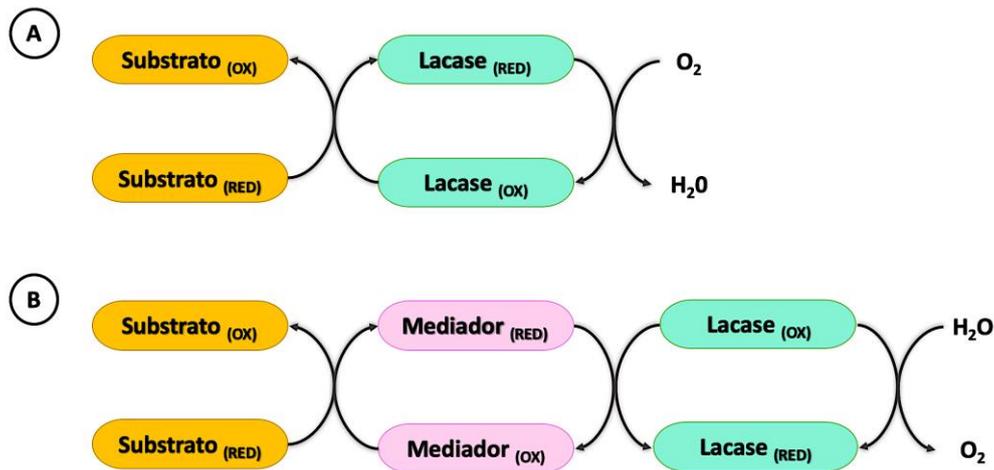


Figura 1. Esquema do mecanismo oxidativo da lacase na ausência (A) e presença (B) de mediador. Fonte: Próprio autor.

A capacidade de oxidação da lacase é proporcional à diferença de potencial redox entre o átomo de cobre T1 e o substrato. Portanto, o maior potencial redox desse átomo se traduz em uma maior gama de substratos susceptíveis à oxidação e, conseqüentemente, opções de aplicações biotecnológicas (CASTROVILLI *et al.*, 2019). O potencial redox da lacase geralmente varia de 400 a 800 mV vs. Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), e é afetado por diversos fatores como, por exemplo, diferentes ligantes axiais e tipo do organismo do qual a enzima foi isolada (ZERVA *et al.*, 2019).

No entanto, muitas vezes as lacases não são capazes de oxidar diretamente o substrato devido ao seu grande tamanho, baixa difusão no sítio ativo ou alto potencial redox. Nestes casos, as reações enzimáticas podem ser realizadas na presença de um composto apropriado que irá mediar a transferência de elétrons do substrato para a enzima. Os mediadores estabelecem uma rota indireta para oxidação do substrato, isto é, eles são primeiro oxidados pela lacase para então atacar o substrato (Fig. 1 B) (MOGHARABI, FARAMARZI, 2014; ZERVA *et al.*, 2019).

O ABTS (ácido 2,20-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) foi o primeiro composto sintético utilizado para mediar reações de oxidação de lacases. Porém, compostos como N-hidroxibenzotriazol e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-iloxi, por exemplo, também são reportados por eficiente capacidade mediadora. Para além, alguns compostos fenólicos apresentam-se

naturalmente como mediadores de lacases, como é o caso do ácido ferúlico, acetoseringona, acetovanilona e ácido para-cumárico (MOGHARABI, FARAMARZI, 2014).

2.2. Processos biotecnológicos com lacase

Enzimas, em geral, apresentam um gigante potencial catalítico que estimula estudos intensos sobre o aprimoramento de suas propriedades. A elevada seletividade pelo substrato, condições de reação amenas e atividade à temperatura ambiente, lhes permite atuar em condições experimentais e naturais (CASTROVILLI *et al.*, 2019).

No caso das lacases, suas aplicações biotecnológicas têm sido objetivo de pesquisa por mais de 30 anos e, devido ao espectro de atividade, abrangem um amplo escopo de possibilidades (Fig. 2). Indústrias de alimentos, rações, papel e celulose, cosméticos, fármacos, indústria têxtil e processos de biorremediação, por exemplo, são alguns dos segmentos nos quais as pesquisas com lacase tem sido intensificada nos últimos anos (ZERVA *et al.*, 2019).

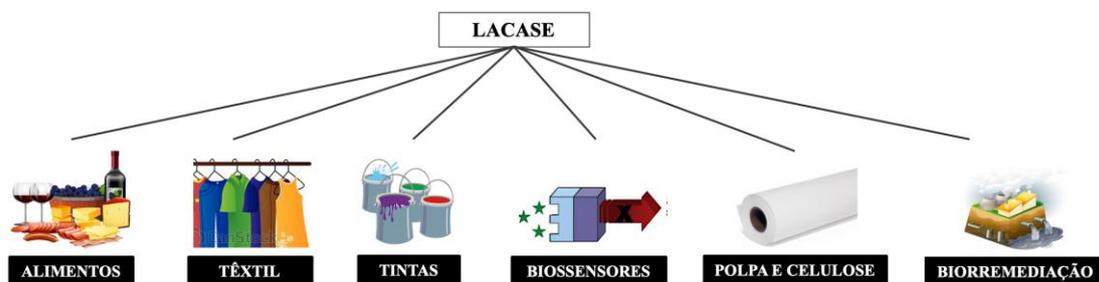


Figura 2. Esquema das principais aplicações biotecnológicas da lacase.

Fonte: Próprio autor.

Uma parcela representativa dos estudos disponíveis na literatura busca elucidar a aplicação de enzimas em processos de biorremediação ambiental. Oxirredutases microbianas, em particular as lacases, são capazes de conduzir a transformação metabólica de uma variedade de poluentes ambientais recalcitrantes. Entretanto, o sucesso pleno das lacases em escala industrial ainda é limitado. Para além da falta de estabilidade operacional à longo prazo, a

faixa estreita de pH e as dificuldades de recuperação e reutilização da enzima livre restringem, muitas vezes, sua utilização.

Dessa forma, a imobilização enzimática vem sendo empregada como alternativa eficaz para transpor tais empecilhos e produzir biocatalisadores industriais robustos (BRUGNARI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2020a). Estudos recentes demonstraram a degradação eficiente de corantes sintéticos (BILAL *et al.*, 2019b), compostos fenólicos (MOHAMMADI *et al.*, 2018), fármacos (TAHERAN *et al.*, 2017), bifenilos policlorados (LI *et al.*, 2018), entre outros compostos, por intermédio de lacases imobilizadas.

3. Imobilização enzimática: abordagem para ampliar potencial biotecnológico

A elevada sensibilidade das enzimas livres às condições ambientais complexas pode ser contornada por processos de imobilização. Quando imobilizadas, para além de se manterem ativas em sistemas reacionais mais agressivos, as enzimas podem ser reutilizadas, o que reduz os custos globais de produção. No entanto, observa-se que a maioria das estratégias de imobilização são acompanhadas por uma perda da atividade enzimática que, conseqüentemente, caracteriza um desperdício da enzima. Dessa forma, é grande a necessidade de se encontrar um método de imobilização eficaz, que não só contribua para a reutilização e estabilidade da enzima, mas também aumente a eficiência catalítica (RUEDA *et al.*, 2016).

Ao longo dos anos, várias estratégias de imobilização foram estudadas e propostas, no entanto, cada técnica tem suas vantagens e desvantagens inerentes, e nenhuma delas é capaz de superar, simultaneamente, todas as limitações das enzimas (SHELDON, 2019; ZHANG *et al.*, 2020a). Os métodos de imobilização podem ser classificados em três principais tipos (Fig. 3): (a) imobilização em um suporte pré-fabricado que, por sua vez, pode se dar através de adsorção física, iônica ou ligação covalente; (b) aprisionamento ou encapsulação em matriz polimérica e (c) reticulação ou ligação cruzada (SHELDON, 2019). Diversos estudos recentes propõem o processo de imobilização de lacase como uma alternativa promissora para melhorar os parâmetros operacionais da enzima, viabilizando amplo uso industrial (VERA *et al.*, 2020).

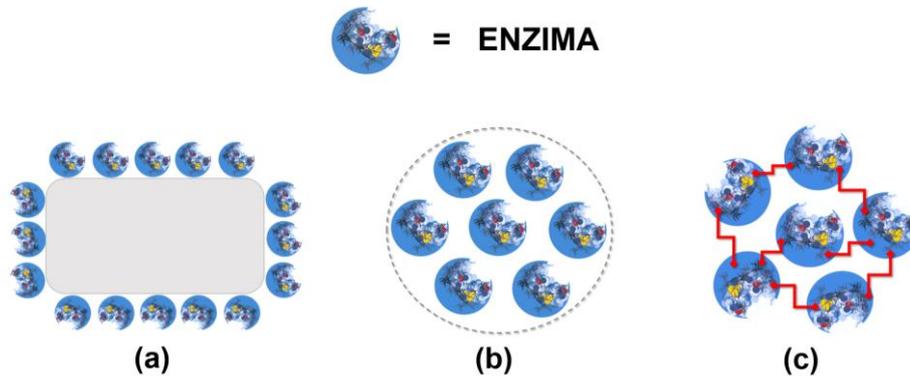


Figura 3. Esquema ilustrativo dos diferentes métodos de imobilização enzimática. (a) imobilização por adsorção (física ou iônica) ou ligação covalente; (b) imobilização por encapsulação ou aprisionamento; (c) imobilização por reticulação ou ligação cruzada. Fonte: Próprio autor.

A alta resistência frente a diversos fatores operacionais, tais como pH, temperatura e solvente orgânico, é característica notável de enzimas covalentemente imobilizadas à um suporte. Tais vantagens impulsionam constantes pesquisas na otimização e desenvolvimento de novos protocolos de imobilização através deste método (SHELDON, 2019). A expansão satisfatória na faixa de pH de atividade máxima, por exemplo, foi observada por Vera et al. (2020) na co-imobilização de lacases de *Agaricus bisporus* e *Trametes versicolor* por ligações covalentes em microesferas de poli (metacrilato de glicidila). Em valores de pHs de 2,0 e 3,0, onde ambas as enzimas na forma livre já não apresentaram atividade, a ação catalítica das lacases co-imobilizadas se manteve em valores ótimos. Contudo, a termo estabilidade enzimática foi afetada de forma menos intensa pelo processo de imobilização (VERA *et al.*, 2020).

A capacidade de reutilização é a principal vantagem das enzimas imobilizadas e é particularmente importante para aplicações práticas (ZDARTA *et al.*, 2019). Dessa forma, Vera *et al.* (2020) destacaram a retenção de, aproximadamente 80% da atividade inicial das lacases co-imobilizadas após 6 ciclos de oxidação consecutivos com ABTS como substrato. Bilal et al. (2019a) observaram resultado semelhante, porém mais efetivo, ao proceder com a imobilização de lacase de *Trametes versicolor* por ligação covalente à suporte

de quitosana utilizando glutaraldeído como agente de ativação. Neste último estudo, mais de 80% da atividade inicial da lacase foi mantida após 9 ciclos de uso e mais de 70% da atividade inicial foi mantida após dez ciclos, também ao fazer uso de ABTS como substrato (BILAL *et al.*, 2019a).

Brugnari *et al.* (2018) realizaram a imobilização de lacase de *Pleurotus ostreatus* por adsorção em suporte de agarose ionicamente ativado (gel de mono aminoetil-N-aminoetil agarose; MANAE-agarose). Os autores observaram uma carga enzimática de 12 U.g⁻¹ de suporte, aproximadamente o dobro do valor alcançado por Vera *et al.* (2020) na co-imobilização de lacases por ligação covalente (6,75 U.g⁻¹). A carga enzimática consideravelmente inferior no segundo estudo está relacionada as propriedades do método de imobilização utilizado. Ao se ligar covalentemente aos grupos reativos do suporte, mudanças conformacionais na estrutura nativa da enzima podem ocorrer e, nestes casos, a redução da sua atividade catalítica é observada (SHELDON, 2019). Uma alternativa é, portanto, o uso de métodos de imobilização que contemplam um mecanismo de interação enzima-suporte mais brando, isto é, menos agressivo. As adsorções física e iônica da enzima ao suporte, por exemplo, são bastante investigadas dada a viabilidade econômica do processo e preservação da estrutura enzimática (LONAPPAN *et al.*, 2018).

A simplicidade associada aos métodos físicos de imobilização ao suporte não os abstém de gerar enzimas imobilizadas com ótimas propriedades operacionais (LONAPPAN *et al.*, 2018). Brugnari *et al.* (2018), por exemplo, também observaram que, embora o pH ótimo das lacases livre imobilizada tenha se mantida em 5,0, o processo de imobilização por adsorção iônica resultou em uma enzima significativamente mais estável em meios alcalinos. Os autores destacam que em pH 8,0, por exemplo, apenas 20% da atividade máxima da lacase livre foi mantida, enquanto quando imobilizada este valor passou à 60%. No mesmo artigo, Brugnari *et al.* (2018) demonstraram o aumento da estabilidade térmica da lacase imobilizada frente à enzima livre, que apresentou meia-vida de 2,3 e 7,0 vezes maior nas temperaturas de 40 e 55 °C, respectivamente. De acordo com Vera *et al.* (2020), a termo estabilidade enzimática é especialmente útil em sistemas que operam em temperaturas acima do ambiente, como é o caso das indústrias têxtil, de papel e celulose e de alimentos, por exemplo.

Como já referido, as propriedades catalíticas da lacase a tornam especialmente interessante na degradação de diversos compostos xenobióticos (OLAJUYIGBE *et al.*, 2019). Assim, Bilal *et al.* (2019a) fizeram uso desta capacidade e aplicaram as lacases livre e imobilizada covalentemente em quitosana na transformação de bisfenol A (BPA), um contaminante ambiental recalcitrante relacionado a diversos efeitos deletérios à saúde humana. A lacase imobilizada apresentou performance ligeiramente superior à da lacase livre ao atingir 50% de transformação BPA em, aproximadamente, 29 min., enquanto o mesmo grau de transformação foi encontrado após 34 min. de incubação com a enzima livre. Mais de 99% do BPA em solução foi transformado após 150 min. de reação por ambas as enzimas livre e imobilizada. Resultado similar, porém, com desempenho superior, foi encontrado por Brugnari *et al.* (2018). O nível de degradação de 50% do BPA foi observado em 20 e 27 minutos com lacase imobilizada em MANAE-agarose e lacase livre, respectivamente. Apenas 60 min. foram requeridos para transformação total do BPA em solução, ou seja, menos da metade do tempo demonstrado por Bilal *et al.* (2019a). Dessa forma, nota-se a relevância da carga enzimática e das particularidades de cada método de imobilização no desempenho do sistema enzimático.

Dois parâmetros cinéticos muito importantes para avaliar a eficiência catalítica de uma enzima são: a constante de Michaelis-Menten (K_M), que reflete a afinidade da enzima pelo substrato, e a velocidade máxima da reação (V_{MAX}). Após a imobilização da enzima é comum que o valor de K_M se eleve, enquanto o valor de V_{MAX} diminua. Este fenômeno indica a diminuição da afinidade da lacase para o substrato e da velocidade máxima de reação, e possui como causas prováveis a distorção da conformação do sítio ativo, baixa flexibilidade da proteína e limitação da difusão do substrato (ZHOU, ZHANG, CAI, 2021). Para fins comparativos, na Tabela 1 são apresentados os valores de K_M e V_{MAX} de diferentes reações catalisadas por lacases livres e imobilizadas. Nota-se, portanto, que estes parâmetros não são afetados, única e exclusivamente, pelo método de imobilização utilizado, mas também por particularidades operacionais, como o tipo de suporte e a fonte da enzima, por exemplo (OLAJUYIGBE *et al.*, 2019). Contrário ao esperado, Aricov *et al.* (2020) demonstraram valor de K_M menor para a lacase imobilizada através de ligações

covalentes em suporte de quitosana, do que para a enzima livre. O comportamento observado indicou que o substrato possuía uma afinidade maior para a lacase imobilizada, isto é, o processo de imobilização foi capaz de melhorar a orientação de alguns sítios ativos da lacase e modificar a flexibilidade da enzima. Entretanto, o V_{MAX} da lacase imobilizada foi significativamente inferior ao da livre, indicando uma resistência difusional do substrato no sítio ativo da enzima.

Zdarta *et al.* (2020) realizaram estudo comparativo com lacases de *Trametes versicolor* imobilizadas por ligação covalente e por encapsulação em material de poli(metacrilato de metila) incorporado de partículas magnéticas (Fe_3O_4). Os métodos de imobilização por encapsulação (ou aprisionamento) são aqueles baseados na retenção da enzima em uma matriz polimérica sem que ligações sejam estabelecidas. Os autores constataram que os valores de K_M de ambos os sistemas imobilizados (Tabela 1) foram significativamente maiores do que o K_M da lacase livre, porém, um aumento mais expressivo foi obtido na enzima encapsulada. Resultados análogos foram demonstrados por Zdarta *et al.* (2019) ao comparar lacases imobilizadas por encapsulação e adsorção física em poli (ácido l-láctico)-co-poli(ϵ -caprolactona). Embora a imobilização por encapsulação seja reconhecida pelos insignificantes danos causados à estrutura nativa da enzima, obstáculos esféricos podem ser criados pelo material polimérico ao redor dos sítios ativos que, possivelmente, foram responsáveis pelo aumento de K_M (ZHOU, ZHANG, CAI, 2021).

Zdarta *et al.* (2020) também observaram maior estabilidade operacional da lacase encapsulada, que manteve mais de 90% da atividade inicial após 5 ciclos oxidativos completos, frente à 80% da lacase imobilizada por ligações covalentes. De forma similar, Zdarta *et al.* (2019) demonstraram que a degradação do fármaco naproxeno no quinto ciclo de reação foi de, aproximadamente, 20% e 60% para a lacase adsorvida e encapsulada, respectivamente. Esta vantagem operacional associada ao método de imobilização por encapsulação relaciona-se ao efeito da estrutura polimérica que envolve e protege as moléculas de enzimas contra mudanças conformacionais causadas pelo ambiente externo (ZDARTA *et al.*, 2019).

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas K_M e V_{MAX} de lacases livre e imobilizadas por diferentes métodos.

Forma da lacase Método de imobilização	Material do transportador	Origem	K_M (mM)	V_{MAX} (mM.s ⁻¹)	Referência
Livre	-		0,059	0,043	
Encapsulação	Nanofibras eletrofiadas de PMMA / Fe ₃ O ₄ .	<i>Trametes versicolor</i>	0,134	0,032	Zdarta <i>et al.</i> (2020)
Ligação covalente			0,192	0,027	
Livre	-	<i>Trametes versicolor</i>	2,0	0,001	Aricov <i>et al.</i> (2020)
Ligação covalente	Quitosana		0,226	0,0005	
Livre	-		0,108	-	Zhang <i>et al.</i> (2020a)
Encapsulação	Cobre-ácido trimésico	<i>Bacillus subtilis</i>	0,159	-	
Livre	-		0,032	0,25	
Encapsulação	Alginato de Cálcio Alginato de Cobre	<i>Cyberlindnera fabianii</i>	0,078	0,116	Olajuyigbe <i>et al.</i> (2019)
Livre	-	<i>Aspergillus oryzae</i>	0,4814	0,031	Zhang <i>et al.</i> (2020b)
Adsorção física	Geopolímero		0,8446	0,021	
Livre	-		0,051	0,039	
Adsorção física	Poli(ácido l-láctico)- co-poli(ε- caprolactona)	<i>Trametes versicolor</i>	0,143	0,033	Zdarta <i>et al.</i> (2019)
Encapsulação			0,215	0,024	
Livre	-	<i>Trametes pubescens</i>	0,0951	0,165	Lassouane <i>et al.</i> (2019)
Encapsulação	Alginato de Cálcio		0,272	0,014	
CLEA-encapsulação			0,325	0,022	
Livre	-		0,091	-	
Adsorção iônica	Gel de mono aminoetil-N- aminoetil agarose	<i>Pleurotus ostreatus</i>	0,15	-	Brugnari <i>et al.</i> (2018)
Livre	-		0,024	0,00016	
Ligação covalente	Sílica funcionalizada com epóxi	<i>Myceliophthora thermophila</i>	0,025	0,000027	Mohammadi <i>et al.</i> (2018)

Métodos de imobilização que fazem uso de transportadores irão, de forma inevitável, “diluir” a atividade enzimática. Uma vez que parcela representativa do sistema imobilizado é constituído de um material não catalítico, a produtividade

e o rendimento reacional são reduzidos. Tal revés impulsionou, e continua a impulsionar, pesquisas no desenvolvimento e aprimoramento de métodos de imobilização livre de transportadores (SHELDON e VAN PELT, 2013; FATHALI et al., 2019). Neste cenário, a imobilização por ligação cruzada se apresenta como uma valiosa alternativa de imobilização, capaz de manter a atividade enzimática altamente concentrada no catalisador e excluir os custos com transportadores. Tais reticulados enzimáticos podem se apresentar nas formas dissolvida (CLE), de cristais (CLECs), ou ainda, de agregados (CLEAs) (SHELDON, VAN PELT, 2013; FATHALI et al., 2019).

Yang et al. (2016) produziram agregados reticulados de lacase utilizando glutaraldeído como agente reticulante. Os agregados demonstraram melhora significativa na tolerância à íons metálicos, NaCl e solventes orgânicos, quando comparados com a enzima livre. Apesar dos ganhos em performance que tornam CLEAs viáveis para operações em condições industriais, Sadeghzadeh et al. (2020) chamam atenção à necessidade de centrifugação e filtração para a sua reciclagem. Estas operações pós-catálise, de acordo com os autores, refletem em uma demanda energética e podem afetar a estrutura da enzima.

De forma combinar as vantagens de ambos os métodos de imobilização, Fathali et al. (2020) conduziram a elaboração de agregados lacase de *Trametes versicolor* encapsulados em sílica mesoporosa (E-CLEAs). Os E-CLEAs exibiram ótimas propriedades de estabilidade térmica e química, com tempo de meia vida mais de 12 vezes maior que a lacase livre, quando à temperatura ambiente e pH 4,5. A lacase imobilizada reteve 79% da atividade inicial após 20 ciclos oxidativos com ABTS e se mostrou eficiente na remoção do fenol em solução, embora o processo de imobilização tenha resultado em perda de atividade de ~2,8 vezes.

O processo de reticulação da lacase de *Trametes pubescens* anterior ao seu encapsulamento também foi estudado por Lassouane et al. (2019). A lacase encapsulada e reticulada apresentou 30% de aumento no rendimento, com redução do vazamento em 7 vezes, comparativamente a lacase encapsulada sem reticulação. Através da metodologia proposta (reticulação + encapsulamento), os autores constataram a remoção de mais de 99% do BPA em solução em 2 horas de reação. De acordo com os autores, este achado foi

superior a todos os resultados relatados até o momento para a remoção de BPA por lacases imobilizadas.

O sucesso de um método de imobilização está relacionado a fatores como o rendimento e eficiência da imobilização, e recuperação da atividade enzimática. A atividade observada no sistema imobilizado, em relação à atividade da enzima livre, é altamente dependente de vários fatores, como o ensaio utilizado para medição da atividade (tipo e concentração do substrato e pH e temperatura do meio reacional) e as características físicas do biocatalisador (tamanho de partícula, hidrofobicidade/hidrofilicidade e tamanho de poro). Enzimas imobilizadas com elevada afinidade pelo substrato e alta velocidade de reação não são, necessariamente, as mais estáveis do ponto de vista operacional. Portanto, estudos de otimização mostram-se especialmente úteis no projeto de biocatalisadores imobilizados, de forma que auxiliam na manipulação de todas as variáveis relevantes ao processo de imobilização a fim de atingir uma condição final de operação ideal (SHELDON, VAN PELT, 2013; ZHOU, ZHANG, CAI, 2021).

4. Considerações finais

Contaminantes ambientais abrangem uma gama de compostos com estrutura química distinta, corriqueiramente tóxicos e presente em diversos efluentes industriais. Métodos ecologicamente corretos de remoção destes poluentes envolvem, entre outros, processos enzimáticos. Portanto, o desenvolvimento de processos mediados por lacases é de interesse dada sua elevada capacidade de oxidar diferentes compostos fenólicos e não fenólicos. De forma geral, a imobilização se mostra uma alternativa eficiente para melhorar as propriedades físico-químicas das enzimas, aumentando seu desempenho para uso comercial, que é instável quando na forma livre. Numerosas são as possibilidades de métodos de imobilização disponíveis para degradação eficiente de vários poluentes e a seleção do método mais adequado é inerente às particularidades do processo.

5. Agradecimentos

A autora Emanuéli Backes agradece ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. Referências

ARICOV, Ludmila *et al.* Enhancement of laccase immobilization onto wet chitosan microspheres using an iterative protocol and its potential to remove micropollutants. **Journal of Environmental Management**, v. 276, p. 1-11, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111326>.

BILAL, Muhammad *et al.* Immobilization of fungal laccase on glutaraldehyde cross-linked chitosan beads and its bio-catalytic potential to degrade bisphenol A. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, p. 1-6, 2019a, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101174>.

BILAL, Muhammad *et al.* Hazardous contaminants in the environment and their laccase-assisted degradation - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p. 253-264, 2019b. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.001>.

BRUGNARI, Tatiane *et al.* A highly reusable MANAE-agarose-immobilized *Pleurotus ostreatus* laccase for degradation of bisphenol A. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 1346-1351, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.051>.

CASTROVILLI, Mattea Carmen *et al.* Electrospray deposition as a smart technique for laccase immobilisation on carbon black-nanomodified screen-printed electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 163, p. 1-7, 2020, 112299. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112299>.

FATHALI, Zahra *et al.* Catalytic phenol removal using entrapped cross-linked laccase aggregates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 359-366, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.147>.

JANUSZ, Grzegorz *et al.* Laccase Properties, Physiological Functions, and Evolution. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 966, p. 1-25, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijms21030966>.

LASSOUANE, Fatiha *et al.* A promising laccase immobilization approach for Bisphenol A removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 360-367, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.129>.

LI, Na *et al.* Immobilizing laccase on modified cellulose/CF beads to degrade chlorinated biphenyl in wastewater. **Polymers**, v. 10, p. 1-12, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10070798>.

LONAPPAN, Linson *et al.* Adsorptive immobilization of agro-industrially produced crude laccase on various micro-biochars and degradation of diclofenac. **Science of the Total Environment**, v. 640, p. 1251-1258, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.005>.

MOGHARABI, Mehdi; FARAMARZI, Ali Faramarzi. Laccase and Laccase-Mediated Systems in the Synthesis of Organic Compounds. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 356, p. 897-927, 2014. <https://doi.org/10.1002/adsc.201300960>.

MOHAMMADI, Mehdi *et al.* Immobilization of laccase on epoxy-functionalized silica and its application in biodegradation of phenolic compounds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 443-447, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.102>.

OLAJUYIGBE, Folasade M.; ADETUYI, Oluwafijimi Y.; FATOKUN, Cornelius O. Characterization of free and immobilized laccase from *Cyberlindnera fabianii* and application in degradation of bisphenol A. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 856-864, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.106>.

RUEDA, Nazzoly *et al.* Chemical Modification in the Design of Immobilized Enzyme Biocatalysts: Drawbacks and Opportunities. **The Chemical Record**, v. 16, p. 1436-1455, 2016. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600007>.

SADEGHZADEH, Sadegh *et al.* Removal of bisphenol A in aqueous solution using magnetic cross-linked laccase aggregates from *Trametes hirsute*. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 1-7, 2020, 123169. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123169>.

SHELDON, Roger A.; van PELT, Sander. Enzyme immobilisation in biocatalysis: why, what and how. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 6223-6235, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CS60075K>.

SHELDON, Roger A. CLEAs, Combi-CLEAs and 'Smart' Magnetic CLEAs: **Biocatalysis in a Bio-Based Economy**. *Catalysts*, v. 9, n. 261, p. 1-31, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9030261>.

TAHERAN, M. *et al.* Covalent Immobilization of laccase onto nanofibrous membrane for degradation of pharmaceutical residues in water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 10430–10438, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02465>.

VERA, Myleidi *et al.* Polymeric microspheres as support to co-immobilized *Agaricus bisporus* and *Trametes versicolor* laccases and their application in diazinon degradation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 4218-4227, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.07.003>.

YANG, Jie *et al.* Cross-linked enzyme aggregates of *Cerrena* laccase: Preparation, enhanced NaCl tolerance and decolorization of Remazol Brilliant

Blue Reactive. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 1-7, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.025>.

ZDARTA, Jakub *et al.* Robust biodegradation of naproxen and diclofenac by laccase immobilized using electrospun nanofibers with enhanced stability and reusability. **Materials Science & Engineering C**, v. 103, p. 1-10, 2019, 109789. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109789>.

ZDARTA, Jakub *et al.* A promising laccase immobilization using electrospun materials for biocatalytic degradation of tetracycline: Effect of process conditions and catalytic pathways. **Catalysis Today**, v. 348, p. 127-136, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.042>.

ZHANG, Hao *et al.* Recent applications of immobilized biomaterials in herbal analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1603, p. 216-230, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.059>.

ZHANG, Chengyu *et al.* An effective in-situ method for laccase immobilization: Excellent activity, effective antibiotic removal rate and low potential ecological risk for degradation products. **Bioresource Technology**, v. 308, p. 1-10, 2020a, 123271. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123271>.

ZHANG, Jiubing *et al.* Enhanced removal of crystal violet in water using a facile-fabricated and environmental-friendly laccase immobilized composite membrane. **Process Biochemistry**, v. 98, p. 122-130, 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.07.021>.

ZHOU, Wenting; ZHANG, Wenxiang; CAI, Yanpeng. Laccase immobilization for water purification: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 1-15, 2021, 126272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126272>.

Autores

Emanuelli Backes¹, Rosane Marina Peralta^{1,2}

1. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá. Email: emanuelibackes@outlook.com; pg54382@uem.br.
2. Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental e Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá. E-mail: rmperalta@uem.br.

Biossorção de Poluentes Ambientais

Cristina Giatti Marques de Souza, Giselle Maria Maciel, Isabela de Andrade Arruda Fernandes, Matheus Araújo Semião

<https://doi.org/10.4322/mp.978-65-84548-03-9.c11>

Resumo

Biossorção é um processo de adsorção que abrange os aspectos de interação entre qualquer matriz sorbato e um substrato biológico. Os biossorbentes são materiais biológicos (vivos ou mortos) empregados em uma solução aquosa para remoção de poluentes. A eficiência do processo se dá pelos mecanismos físico-químicos baseados na afinidade entre células do biossorbente e as moléculas do biosorbato, mas o emprego de melhorias das condições que influenciam a capacidade de biossorção, tais como pH, temperatura, concentração inicial do biosorbato, natureza, tamanho e dosagem do biossorbente, pré-tratamentos da matriz, tempo de contato, entre outros são de fundamental importância para a aplicação do processo de modo eficiente. Os pré-tratamentos dos biossorbentes, também denominados de modificações, são empregados nas matrizes com o intuito de aumentar sua capacidade biossorbente. Entre essas modificações tem-se os métodos físicos, químicos, de imobilização e magnéticos. Diferentes metodologias podem ser utilizadas para caracterizar os biossorbentes independente do tratamento e da sua forma de uso: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, análise da superfície Brunauer–Emmett–Teller (BET), também denominada teoria de adsorção multimolecular e Difração de Raio X são algumas técnicas usadas para a caracterização. Inúmeros são os tipos de contaminantes de águas residuais que podem ser removidos por biossorção e este capítulo tem como objetivo descrever alguns aspectos principais dos processos de biossorção, aplicações da biossorção em diferentes escalas, modelagem (cinética e isothermas) e biossorção e biodegradação simultânea.

Palavras-chave: Água residual, biomassa, biossorção, cinética de adsorção, contaminantes, isothermas.

Abstract

Biosorption is an adsorption process that encompasses aspects of interaction between any sorbate matrix and a biological substrate. Biosorbents are biological materials (dead or alive) used in an aqueous solution to remove pollutants. The efficiency of the process is due to the physicochemical mechanisms based on the affinity between the biosorbent cells and the biosorbate molecules, but the use of improvements in conditions that influence the biosorption capacity, such as pH, temperature, initial concentration of biosorbates, nature, size and dosage of the biosorbent, pre-treatments of the matrix, contact time, among others, are of fundamental importance for the application of the process in an efficient way. Pre-treatments of biosorbents, also called modifications, are used in matrices to increase their biosorptive capacity. Among these modifications are the physical, chemical, immobilization and magnetic methods. Different

methodologies can be used to characterize biosorbents regardless of treatment and use. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface analysis, also called multimolecular adsorption theory and X-Ray Diffraction are some of the techniques used for characterization. There are numerous types of wastewater contaminants that can be removed by biosorption, and this chapter aims at describing some key aspects of biosorption processes, applications of biosorption at different scales, modeling (kinetics and isotherms) and simultaneous biosorption and biodegradation.

Keywords: Wastewater, biomass, biosorption, adsorption kinetics, contaminants.

1. Introdução

Biossorção é um processo de adsorção, metabolicamente independente, abrangendo todos os aspectos de interação entre qualquer matriz sorbato e o substrato biológico (biomassa microbiana, biomassa de algas e/ou biomassa morta) como biossorvente (MENEZES et al., 2021). Existe um consenso literário que o primeiro relato de estudo de biossorção foi realizado por Hecke em 1902. Esse autor foi responsável por empregar esporos fúngicos de *Tilletia tritici* e *Ustilago crameri* na absorção de cobre (PARK; YUN; PARK, 2010). Desde então, os biossorventes foram considerados uma alternativa de química verde, econômica e emergente, principalmente na remoção de poluentes de águas residuais como corantes, metais pesados, pesticidas, inseticidas e compostos farmacêuticos (ELGARAHY et al., 2021; THIRUNAVUKKARASU; NITHYA; SIVASHANKAR, 2021).

O processo de biossorção é estimulado pelo gradiente de concentração que existe entre o soluto e o biossorvente sólido. Portanto, a difusão molecular é responsável pela permeação das moléculas do soluto através da interface do biossorvente (THIRUNAVUKKARASU; NITHYA; SIVASHANKAR, 2021). A eficiência desse processo se dá pelos mecanismos físico-químicos passivos baseados na afinidade entre células do biossorvente e as moléculas do biossorbato (COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a). Seu destaque na comunidade científica se dá principalmente pelo seu potencial de descarga industrial, baixo custo, eficiência, características dos biossorventes (disponibilidade, seletividade, estabilidade, atoxicidade, armazenamento), importância ambiental e, utilização de modelos matemáticos/estatísticos para estudo e melhoria do processo (ELGARAHY et al., 2021; MENEZES et al., 2021; RIBEIRO et al., 2019a; THIRUNAVUKKARASU; NITHYA; SIVASHANKAR, 2021).

Contudo, a variação dos constituintes fitoquímicos e obtenção da matriz biossorbente podem dificultar a reprodutibilidade da capacidade biossortiva (THIRUNAVUKKARASU; NITHYA; SIVASHANKAR, 2021). Necessitando, portanto, do emprego de melhorias das condições que influenciam a capacidade de biossorção, tais como pH, temperatura, concentração inicial do biosorbatos, natureza, tamanho e dosagem do biossorvente, pré-tratamentos (modificação física, química, magnética ou de imobilização) dessa matriz, tempo de contato, entre outros (RIBEIRO et al., 2019a; THIRUNAVUKKARASU; NITHYA; SIVASHANKAR, 2021).

Nesse contexto, esse capítulo tem como propósito apresentar os principais biossorventes, suas modificações e caracterizações empregadas na literatura, as classes de contaminantes passíveis de remoção por biossorção, aplicações da biossorção em diferentes escalas, modelagem (cinética e isotermas) e biossorção e biodegradação simultânea.

2. Biossorventes

Os biossorventes são materiais biológicos (vivos ou mortos) empregados em uma solução aquosa para remoção de poluentes (orgânicos e inorgânicos) ou compostos bioativos promissores (flavonoides, polifenólicos, antocianinas, entre outros) (THIRUNAVUKKARASU; NITHYA; SIVASHANKAR, 2021). Sua seleção ideal para o processo de biossorção é dependente, principalmente, da disponibilidade de sítio ativos para as diferentes ligações moleculares, ascendência, seletividade, características físicas, químicas e biológicas, e capacidade de reutilização (COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a).

A literatura tem apresentado de maneira positiva o uso de diferentes biossorventes e sua capacidade biossortiva de poluentes e/ ou bioativos (Tabela 1). Esses diferentes tipos de biossorventes tem apresentado capacidade biossortiva entre 2,6 e 306 mg/g, os quais a eficiência de remoção pode atingir 100%. Vale salientar que a recuperação dos compostos de forma concentrada e pura, evidencia que a biossorção é promissora, principalmente, na valorização dos resíduos (HUTCHISON et al., 2021). Além disso, a maior parte dos estudos apresentaram um ciclo de reutilização com alta eficiência (98%) de até dez ciclos, sendo, portanto, um processo viável economicamente e ambientalmente.

Tabela 1. Capacidade biossorbitiva de diferentes biossorbentes.

Biossorbente	Tipos	Origem	Pré-Tratamento	Sorbatos	Eficiência de Remoção (%) ou capacidade máxima de remoção (mg/g)	Referências
<i>Agaricus campestris</i>	Biomassa morta	Fungo	Lavagem e secagem a 50°C	Azocorante Azul Sírius ¹	97,32%	SARIKAYA; KOPAR, 2022
Sericina/algina to/ álcool polivinyl	Biomassa morta	Biocompósitos	Autoclavagem, secagem a 40°C e tratamento com HNO ₃ a 0,1 mol/L	Ítérbio ²	128,39 mg/g	DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2022
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Biomassa microbiana	Levedura	Imobilização em nanopartículas magnéticas	Alaranjado de Metila ¹	96,52%	AZEEZ; AL-ZUHAIIRI, 2021
Sericina/algina to/ álcool polivinyl	Biomassa morta	Biocompósitos	Autoclavagem e secagem a 40°C	Lantânio ²	98,60 mg/g	DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a
Sericina/algina to/ álcool polivinyl	Biomassa morta	Biocompósitos	Autoclavagem e secagem a 40°C	Dissísio ²	98%	DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021b
Biofilme	Biomassa microbiológica	Cultura microbiana	Tratamento químico com NaOH a 0,5 mol/L	Íons de Cobre(II) ³	200 mg/L (97%)	FATHOLLAHI et al., 2021a
<i>C. osmundacea</i> , <i>Palmaria elegans</i> e <i>Chondrus crispus</i>	Biomassa microalgal	Algas	-	Granito serbal ² (La, Ce, Yb, Pr, Nd, Gd, Er, Sm, Eu, Ho, Tb, Dy e Lu)	20,43-100%	GAD, 2021
<i>Sesuvium portulacastrum</i> (L.)	Biomassa morta	Planta	Tratamento químico com 200 mM NaCl	(Cádmio ²⁺) ³	306 mg/g	KULKARNI et al., 2021
Seda de Milho	Biomassa morta	Resíduo	Secagem e moagem	Oxibenzeno ⁴	2,6 mg/g	LAKSHMI et al., 2021

Nota: NaOH: Hidróxido de Sódio; HNO₃: ácido nítrico; ¹Corantes, ²Terras raras, ³Metais pesados, ⁴Compostos orgânicos, ⁵Pesticidas e ⁶Compostos bioativos.; La: Lantânio, Ce: Cério, Yb: Ítérbio, Pr: Praseodímio, Nd: Neodímio, Gd: Gadolínio, Er: Érbio, Sm: Samário, Eu: Európio, Ho: Hólmio, Tb: Tértbio, Dy: Disprósio e Lu: Lutécio.

Tabela 1. Capacidade biossorbitiva de diferentes biossorbentes (Continuação).

Biossorvente	Tipos	Origem	Pré-Tratamento	Sorbatos	Eficiência de Remoção (%) ou capacidade máxima de remoção (mg/g)	Referências
Serragem do pinheiro branco	Biomassa morta	Planta	Lavagem e secagem a 80°C	Azul de Metileno ¹	62,2 mg/g	LEYVA-RAMOS; SALAZAR-RÁBAGO; OCAMPO-PÉREZ, 2021
<i>Desmodesmus</i> sp. CHX1	Biomassa de alga	Microalga	-	Íons de Cobre(II) ³	0,85 mg/L (85%)	LIU et al., 2021)
Casca de Pequi	Biomassa morta	Planta	Lavagem e secagem a 60°C	Íons de Cobre(II) ³	26,9 mg/g	(MENEZES et al., 2021)
<i>Botryosphaeria rhodina</i> MAMB-05	Biomassa morta	Fungo VMSM	Lavagem e secagem a 45°C	Íons de Prata(I) ³	34,67 mg/g	(MUÑOZ et al., 2021)
		Fungo M3			39,23 mg/g	
Polissacarídeo extracelular	Biomassa morta	<i>Leuconostoc citreum</i> B-2	Imobilização com alginato	Íons de chumbo e zinco ³	49,88 mg/g	(XU et al., 2021)
Casca de amendoim e palha de trigo	Biomassa morta	Resíduo industrial	Imobilização com lacase	Pesticidas ⁵	92,9%	(CHEN et al., 2019)
<i>Turbinaria conoides</i>	Biomassa de alga	Alga marrom	Imobilização com polisulfona	Túlio ²	157,9 mg/g	(RANGABHASHIYAM; VIJAYARAGHAVAN, 2019)
			Sem imobilização		200,5 mg/g	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Biomassa morta	Resíduo industrial	Tratamento químico com NaOH a 0,1 mol/L	Compostos fenólicos ⁶	188,8 mg/g	(RIBEIRO et al., 2019b)
Casca de Pinheiro	Biomassa morta	Planta	Lavagem e secagem a 100°C	Fenol ⁴	26,7 mg/g	(MOHAMMED et al., 2018)

Nota: VMSM: fungo cultivado em meios nutrientes contendo sacarose e sais mínimos, M3: fungo cultivado em meio complexo contendo levedura, NaOH: Hidróxido de Sódio, ¹Corantes, ²Terras raras, ³Metais pesados, ⁴Compostos orgânicos, ⁵Pesticidas e ⁶Compostos bioativos.

2.1. Tipos de biossorventes

Os biossorventes podem ser categorizados em biomassa microbiana (viva ou morta) e a biomassa de algas. As algas também são biossorventes promissores para remoção de diversos contaminantes, principalmente pela sua grande afinidade com metais tóxicos (alumínio, cádmio, cromo e níquel) (COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021b). A biomassa algal, geralmente, consiste no resíduo da extração de alginato da alga ou de forma integral como resultado do próprio processo de crescimento. As algas mais empregadas como biossorvente são as algas marrons (*Sargassum filipendula*, *Padina pavonica*, *Cystoseira osmundacea* e *Laminaria japonica*), e vermelhas (*Palmaria elegans* e *Chondrus crispus*), as quais são distinguidas com base na parede celular e composição química (COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021b; GAD, 2021). Entre as vantagens da biomassa algal está sua alta taxa de crescimento, cultivo em águas salinas, salobras, águas residuais, desertos e regiões costeiras (COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021b).

A biomassa microbiana pode ser obtida a partir de bactérias (*Streptomyces rimosus*, *Rhodococcus opacus*, *Pseudomonas luteola*, *Brochothrix thermosphacta* e *Vibrio alginolyticus*), fungos (*Aspergillus niger*) e leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) ativas ou desativadas (COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a). Além dos microrganismos desativados, as biomassas mortas empregadas na biossorção tem origem por meio de resíduos industriais como biomassa de levedura, proveniente de indústrias cervejeiras (RIBEIRO et al., 2019b); partes específicas de plantas como casca do pequi (MENEZES et al., 2021), casca de pinheiro (LEYVA-RAMOS; SALAZAR-RÁBAGO; OCAMPO-PÉREZ, 2021; MOHAMMED et al., 2018), seda de milho (LAKSHMI et al., 2021) e biocompósitos (DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a). A biomassa morta se destaca por sua atoxicidade, estabilidade, seletividade, disponibilidade, viabilidade (principalmente por não necessitar de meios e nutrientes de cultivo), baixo custo, biocompatibilidade, possibilidade de reutilização e recuperação de poluentes ou outros compostos de interesse e, alto desempenho de adsorção (ELGARAHY et al., 2021; MOHAMMED et al., 2018). Além disso, a biomassa desativada apresenta a possibilidade da avaliação dos parâmetros por meio da modelagem matemática e estatística (ELGARAHY et al., 2021).

Como mencionado, os biocompósitos também têm sido empregados como biossorventes. Os biocompósitos são materiais poliméricos naturais que possuem pelo menos duas espécies químicas (matriz e reforço), cujas composições apresentam propriedades físicas e químicas diferentes (SWOLFS; VERPOEST; GORBATIKH, 2019). A sua vantagem está em melhorar essas propriedades físico-químicas do biossorvente, solucionando as limitações das espécies individuais (DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a).

Fathollahi et al. (2021) estudaram a eficiência da biomassa bacteriana para remoção de metais pesados ($\text{Cd(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Mn(II)}$). De todas as biomassas, a *Firmicute phyla* apresentou a maior eficiência global (viva e morta) de biossorção para metais pesados, cuja capacidade de biossorção média da biomassa bacteriana ficou entre 71,26 e 125,88 mg/g. No estudo, a biomassa bacteriana viva foi significativamente mais eficiente na biossorção de Cu(II) , Zn(II) e Pb(II) .

Contudo, vale salientar que quando se utiliza a biomassa viva deve-se considerar que, além da biossorção, há envolvimento simultâneo de outros processos como bioacumulação, biotransformação e biodegradação. A bioacumulação é um processo pelo qual a remoção/acúmulo das moléculas de interesse ocorre pela ação metabólica das células vivas em sua superfície tecidual (AZEEZ; AL-ZUHAIIRI, 2021; COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a). A biotransformação é um processo metabólico, mediada por plantas, microrganismos ou enzimas, em que compostos orgânicos (fármacos, metais pesados, compostos fenólicos, entre outros) passam por reações químicas (FAN et al., 2021). Enquanto que, a biodegradação é a decomposição da matéria orgânica por meio das células vivas dos microrganismos (AZEEZ; AL-ZUHAIIRI, 2021).

Atualmente, os pesquisadores tem estudado a relação da biossorção com a bioacumulação (MUSTAFA et al., 2021; SEDLAKOVA-KADUKOVA et al., 2019; ZINICOVSCAIA et al., 2020), biotransformação (CHEN et al., 2021; JOBBY et al., 2018; KARTHIK et al., 2017; PENG et al., 2019; WANG et al., 2020; YU et al., 2020) e biodegradação (CHAN et al., 2022; MA et al., 2018; MUSTAFA et al., 2021; NGUYEN; FU; JUANG, 2016; REYES et al., 2021; TINGTING et al., 2016). Essa sinergia com os processos resultantes da células

vivas tem sido benéfica, principalmente, na remoção, oxidação e/ou redução de compostos orgânicos persistentes.

2.2. Modificação

Os pré-tratamentos dos bio sorventes, também denominados de modificações, são empregados nas matrizes com o intuito de aumentar sua capacidade bio sorbente. Entre essas modificações tem-se os métodos físicos, químicos, de imobilização e magnéticos (RIBEIRO et al., 2019a). Geralmente as modificações físicas do bio sorvente compreendem métodos simples como moagem (LAKSHMI et al., 2021), secagem ao sol (MENEZES et al., 2021) ou estufa (40-100°C) (DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a; MOHAMMED et al., 2018; SEDLAKOVA-KADUKOVA et al., 2019), autoclavagem (DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a, 2022; RIBEIRO et al., 2019a; SEDLAKOVA-KADUKOVA et al., 2019) e liofilização (KARTHIK et al., 2017; RIBEIRO et al., 2019c, 2019a).

As modificações químicas compreendem o emprego de soluções básicas de hidróxido de sódio (FATHOLLAHI et al., 2021a; RIBEIRO et al., 2019c), soluções neutras de cloreto de sódio (KULKARNI et al., 2021) e soluções ácidas de ácido clorídrico (RIBEIRO et al., 2019c) e ácido nítrico (DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2022). Além de solventes orgânicos como acetona, ácido salicílico, etanol, formaldeído, metanol e tolueno, entre outros produtos químicos (RIBEIRO et al., 2019a).

Técnicas de imobilização e/ou magnetização também podem ser aplicadas como modificação do bio sorvente. Para imobilização dos bio sorventes podem ser empregados quitosana (AZEEZ; AL-ZUHAIRI, 2021; ZHANG et al., 2019), alginato de cálcio (RIBEIRO et al., 2019a; XU et al., 2021), alginato de sódio (BARQUILHA et al., 2019), lacase (CHEN et al., 2019), polisulfona (RANGABHASHIYAM; VIJAYARAGHAVAN, 2019), agar-agar (BOERIS; LIFFOURRENA; LUCCHESI, 2018), entre outros. Para magnetização podem ser utilizados nanopartículas magnéticas óxido de ferro (Fe_3O_4) (AZEEZ; AL-ZUHAIRI, 2021; LI et al., 2020); co-precipitação de soluções de cloreto férrico (FeCl_3) e cloreto ferroso (FeCl_2) (PRIYAN et al., 2021); bem como por meio da magnetização de amostra vibrante (do inglês *Vibrante Sample Magnetometer*, VSM) (PRIYAN et al., 2021).

Nesse contexto, essas técnicas de modificação do biossorvente, além de aumentar a capacidade biossortiva e seletividade, podem ser consideradas promissoras no viés econômico e ecológico (controle da poluição ambiental em mais de 60%) (AZEEZ; AL-ZUHAIIRI, 2021).

2.3. Caracterização dos biossorventes

Independente das modificações no biossorvente e das condições da biossorção (estudo do efeito do pH, temperatura, concentração do biossorvente e/ou biosorbatos, modelagem matemática e estatística), são aplicados aos biossorventes, de forma universal, diferentes metodologias de caracterização (Figura 1). Seu objetivo fundamenta-se em estudar o mecanismo de biossorção e determinar quais são as propriedades físico-químicas ideais do biossorvente.

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês *Fourier-Transform-Infrared spectroscopy*, FTIR), por exemplo, é uma técnica comumente utilizada para coletar os dados espectrais de diferentes estruturas químicas em uma ampla faixa espectral. Essa técnica é responsável por demonstrar uma tendência decrescente em algumas bandas de grupos funcionais após o processo de biossorção. A detecção de diversos grupos funcionais na superfície do biossorvente define o tipo e a natureza das afinidades em relação às moléculas de biosorbatos (THIRUNAVUKKARASU; NITHYA; SIVASHANKAR, 2021). Outra técnica empregada para caracterização do biossorvente é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Seu princípio de funcionamento está na varredura da superfície do biossorvente pelos feixes de elétrons da microscopia. Os feixes emitem sinais que permitem compreender a morfologia da superfície e a composição química do material (SARIKAYA; KOPAR, 2022).

A análise da superfície Brunauer–Emmett–Teller (BET), também denominada teoria de adsorção multimolecular, tem como finalidade medir a área superficial específica do biossorvente por meio da adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida (ZOU et al., 2021). Segundo Mohammed et al. (2018), o aumento da temperatura durante a pirólise promove o aumento do volume dos poros (0,001 a 0,148 cm³/g) e da área superficial do biossorvente (0,82 a 228,11 m²/g). Características essas, importantes para uma maior eficiência e capacidade de adsorção.

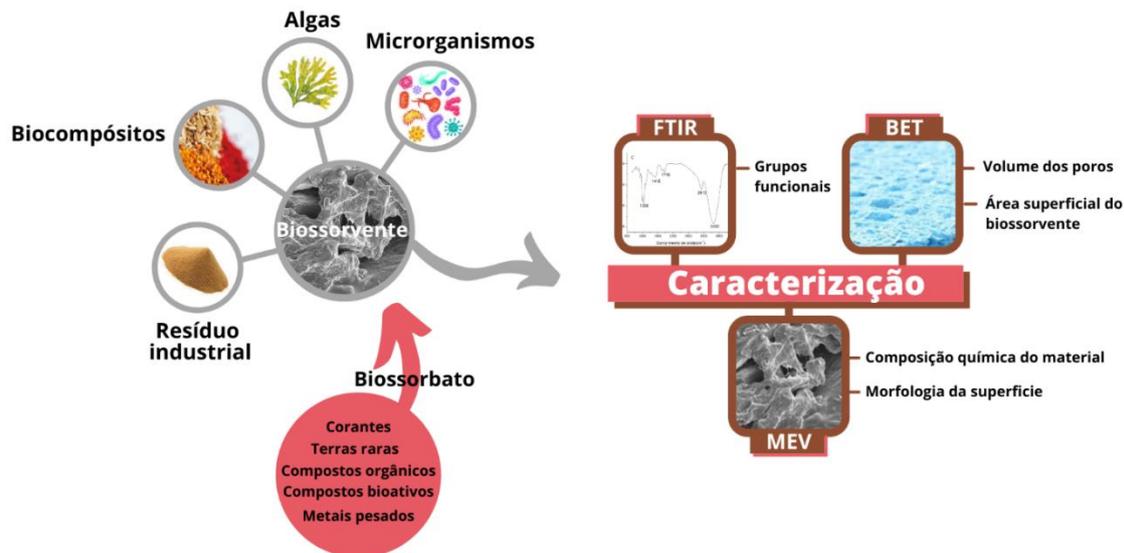


Figura 1. Estudo do mecanismo de biossorção. **Nota:** FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura e BET: Brunauer–Emmett–Teller.

Além dessas análises primordiais para caracterização do biossorvente, outras técnicas têm sido empregadas para esse fim em alguns estudos. A técnica não destrutiva de difração de Raios-X, por exemplo, tem sido utilizada para fornecer informações sobre a cristalinidade dos biossorbentes (AZEEZ; AL-ZUHAIRI, 2021; DA COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2021a, 2022; MUÑOZ et al., 2021). A alta cristalinidade está associada a uma maior resistência mecânica e, resistência ao rompimento e ao abrandamento pela alta temperatura (CHOJNACKA; MIKULEWICZ, 2019). Essa resistência a alta temperatura tem sido avaliada pela Análise Termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric analysis*, TGA) e pela Calorimetria de Varredura Diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). Ademais, técnicas que identificam os átomos em uma superfície, interações entre átomos e seus átomos vizinhos e mudanças nas propriedades físicas, também têm sido aplicadas com o objetivo de estudar o mecanismo de biossorção. Para tal, a Microscopia da Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia por Fluorescência e Espectroscopia de Absorção Atômica são promissoras (CHOJNACKA; MIKULEWICZ, 2019).

3. Classes de contaminantes

A biossorção pode ser utilizada para efetuar a remoção de inúmeras classes de contaminantes presentes em meios aquosos, podendo ser empregada como método de separação de moléculas orgânicas ou inorgânicas e tendo atenção voltada em especial a contaminantes tóxicos, carcinogênicos e recalcitantes (ELGARAHY et al., 2021).

Dentro das inúmeras classes de contaminantes, metais pesados e corantes orgânicos sintéticos têm atraído interesse especial de pesquisadores em testes de remoção através de biossorção em virtude da preocupação ecológica a nível mundial com a presença destes em corpos hídricos.

Alguns metais como cobre (Cu), cobalto (Co), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cromo (Cr) são componentes essenciais para a saúde humana, sendo associados com múltiplos processos metabólicos da biota incluindo citocromos e enzimas. Entretanto, exposição excessiva a esses metais pode levar a sérios impactos negativos em diferentes ecossistemas (HUANG et al., 2019).

Comumente, a fonte de alguns desses metais ocorre na própria natureza, por serem encontrados em minerais de formação rochosa. Cobre, cobalto, manganês, níquel, zinco e vanádio são exemplos de metais pesados que são liberados no ambiente por lixiviação em decorrência de fenômenos climáticos (CHEN et al., 2019). Contudo, a atividade industrial é considerada a fonte de maior contribuição para poluição ambiental por metais pesados tóxicos (IBRAHIM; FAKHRE, 2019). Inúmeras atividades como fabricação de moedas e combustão de carvão geram grandes quantidades de efluentes repletos de metais pesados, que podem conter arsênio, cádmio, cobalto, cobre, cromo, chumbo, zinco, ferro, manganês, níquel, mercúrio, dentre outros. Esses efluentes são despejados em sistemas de tratamento sem uma manipulação específica prévia (LIU; HU; HUANG, 2019).

Corantes são compostos orgânicos utilizados para empregar cor em diversos substratos, sendo capazes de formar ligações com superfícies externas de diferentes materiais. Dada sua estrutura molecular complexa, corantes sintéticos são em sua maioria estáveis a agentes de oxidação e sua presença

em corpos hídricos aumenta a demanda química de oxigênio e os riscos para a biota aquática e para a saúde humana (KAUSAR et al., 2018).

Dentre os corantes mais utilizados em nível mundial, se destacam: o Azul de Metileno, Preto Reativo 5, Cristal Violeta e Rodamina B, sendo consumidos em vários setores como indústrias farmacêutica, de papel e celulose, têxtil, gráfica, dentre outras.

A Tabela 2 apresenta diversos bioissorventes utilizados para a remoção de alguns dos contaminantes amplamente utilizados nos setores industriais.

Tabela 2. Contaminantes industriais removidos por bioissorção e materiais utilizados como bioissorventes.

Contaminante	Bioissorvente	Referências
Azul de Metileno	Casca de melancia	(JAWAD; NGOH; RADZUN, 2018)
Preto Reativo 5	Composto de conchas sépia	(ELGARAHY et al., 2020)
Cristal Violeta	Compósito magnético de quitosana	(AZARI et al., 2019)
Rodamina B	<i>Chlorella pyrenoidosa</i> (microalga)	(DA ROSA et al., 2018)
As	<i>Sargassum glaucescens</i> (macroalga)	(TABARAKI; HEIDARIZADI, 2018)
Hg	<i>C. micaceus</i> (fungo) magnetizado	(ÖZDEMIR et al., 2019)
Co		
Ni	Biomassa de <i>Phanerochaete chrysosporium</i> (fungo)	(NOORMOHAMADI et al., 2019)
Zn	Resíduos de casca de Jaca	(NGABURA et al., 2018)
Cu	Biomassa de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (levedura)	(DO NASCIMENTO et al., 2019)
Fe	Bagaço de tomate verde modificado com formaldeído	(GARCÍA-MENDIETA; OLGUÍN; SOLACHE-RÍOS, 2012)
Diclofenaco	Carvão ativado de argan com TiO ₂ imobilizado	(EL MOUCHTARI et al., 2020)
Ibuprofeno	Biopolímero de nanofibras s	(KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019)
Atrazina	Carvão vegetal derivado de palha de milho	(ZHAO et al., 2013)
Fenol	Cascas de fruta de pinheiro	(MOHAMMED et al., 2018)
PAHs	Consórcio de fungos da podridão branca	(CHEN; WANG; HU, 2010)

4. Aplicações da biossorção em diferentes escalas

A palavra escala pode ter diferentes definições, mas quando se fala em escala laboratorial estamos nos referindo aos testes ou trabalhos de bancada. Esses são necessários para que, no desenvolvimento de um produto, por exemplo, os processos realizados possam ter reprodutibilidade em escalas maiores. Da escala laboratorial à escala industrial deve ainda existir uma escala piloto. Tanto nos testes de bancada como em testes piloto, os equipamentos e quantidades de materiais são muito menores do que aqueles que são utilizados em escala industrial. Os experimentos realizados na bancada do laboratório são fundamentais para a padronização de um processo e embora muito seja realizado nos laboratórios de instituições de ensino e de pesquisa básica governamentais, muitas empresas o fazem em seus laboratórios de pesquisa e desenvolvimento (DEL-BUONO, 2015).

4.1. Experimentos em escala laboratorial ou de bancada

São aqueles realizados elaborando-se protocolos que possam ser posteriormente reproduzidos e sirvam de base para a planta piloto. Geralmente são realizados por pesquisadores cujo intuito é gerar conhecimento, porém, sem aplicação imediata. Associados à pesquisa aplicada, objetiva criar novas tecnologias que possam beneficiar a sociedade (DEL-BUONO, 2015).

De um modo geral, os experimentos de biossorção em escala laboratorial envolvem 4 etapas principais (Figura 2): (1) a seleção do sorbato (ou biossorbato), (2) a seleção do biossorvente, (3) o estabelecimento das condições operacionais, e (4) a modelagem do processo de biossorção.

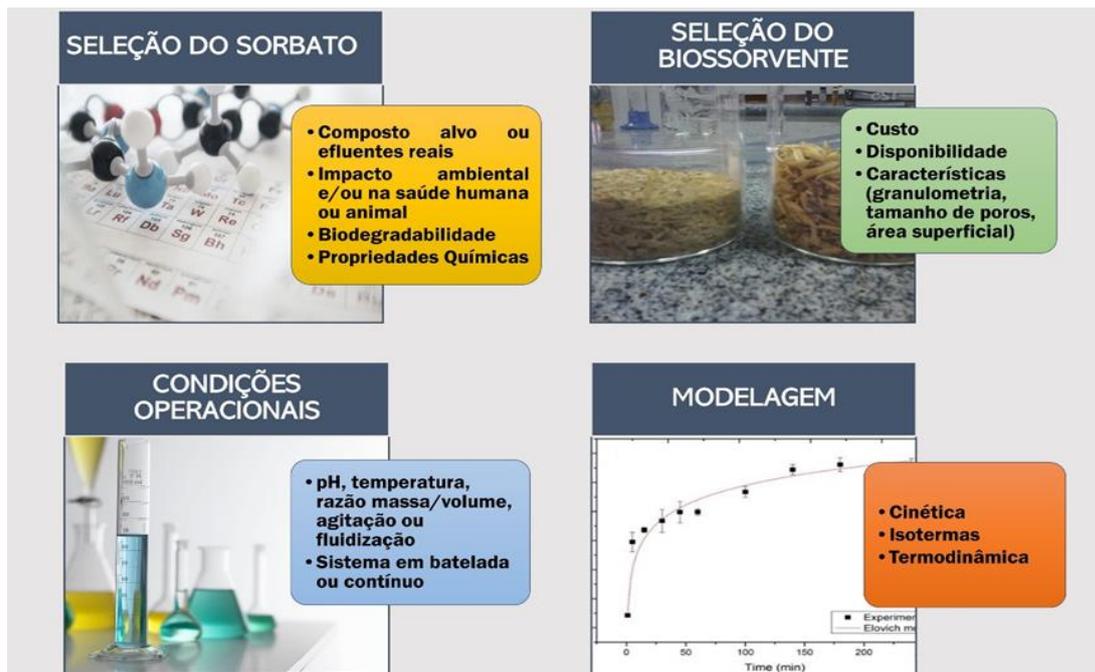


Figura 2. Etapas da biossorção em escala laboratorial.

Na etapa 1, considera-se o impacto que o sorbato exerce em ambientes aquáticos (no desequilíbrio de ecossistemas ou na saúde humana e/ou animal) e a extensão da sua atividade poluente. Muitos poluentes ambientais são compostos químicos de baixa biodegradabilidade em ecossistemas aquáticos. Esses poluentes geralmente são detectados em concentrações significativas em amostras de água, e causam efeitos negativos a longo prazo no ambiente ou na saúde. O composto alvo a ser removido de matrizes aquosas por biossorção pode ser avaliado individualmente ou em misturas (efluentes simulados). Há ainda a possibilidade de se trabalhar com efluentes reais, o que é de grande importância para uma aplicação prática, em especial no tratamento de efluentes têxteis.

Na etapa 2, a seleção do biossorvente envolve a avaliação de custo, considerando os volumes a serem tratados, a eficiência do material selecionado e o reuso. Outro aspecto importante é a disponibilidade do biossorvente para uso futuro em larga escala, o que impacta a aplicação real, principalmente quando se trabalha com resíduos ou subprodutos da agroindústria. A caracterização do biossorvente é essencial para o estabelecimento dos mecanismos do processo de biossorção, conforme discutido anteriormente neste capítulo.

Na etapa 3, as condições operacionais do processo de biossorção são investigadas. Parâmetros importantes do processo como pH, temperatura, razão massa/volume, agitação ou fluidização (dependendo do processo escolhido) são avaliados para seleção das condições que resultarão na maior capacidade de remoção do composto alvo ou no tratamento mais eficiente de um efluente complexo (que pode ter como respostas a remoção de cor, DBO, DQO, entre outras). Pode-se utilizar nessa etapa delineamentos estatísticos experimentais para otimização do processo de biossorção. A maioria dos trabalhos de biossorção em escala laboratorial é realizada em sistema de batelada, utilizando frascos Erlenmeyer e agitadores de bancada do tipo “shaker”. No entanto, estudos utilizando colunas em sistema contínuo com fluidização ascendente (para evitar compactação do biossorvente) estão aumentando na literatura científica. Esses trabalhos em sistemas contínuos são de grande importância para o escalonamento do processo de biossorção e para aplicações em larga escala.

Na etapa 4, ocorre a modelagem matemática dos dados experimentais obtidos no processo de biossorção. O uso de modelos cinéticos, de isotermas e a análise termodinâmica são fundamentais para a compreensão dos mecanismos envolvidos durante a biossorção.

4.2. Escala piloto

A planta piloto é considerada o elo entre a pesquisa laboratorial e a escala industrial. Enquanto os trabalhos de bancada ficam restritos a uma menor quantidade de material, usando frascos ou quando muito, biorreatores de bancada (1,5-2,0 litros), um projeto piloto quando desenvolvido, requer uma estrutura maior, mais cara e materiais em maior quantidade não se comparando à estrutura e aos custos de desenvolvimento de produtos e processos para uso em escala industrial, como por exemplo, estações de tratamento de água e esgoto que existem em diferentes tamanhos e envolvem diferentes processos de acordo com a necessidade. Na escala piloto, os biorreatores de bancada também funcionam muito bem quando empregados para o aumento de escala do processo em bancada de forma experimental. É de grande importância que a pesquisa realizada em laboratório sirva de base para elaboração da escala

piloto bem como essa seja bem elaborada para que em escala industrial haja eficiência. Portanto, é possível falar sobre pesquisa aplicada, onde da bancada se conduz para a escala intermediária: a planta piloto (WOOD-BLACK, 2014).

Como descrito no item anterior, a maioria dos estudos de biossorção emprega sistemas simples de batelada fechada, no entanto é previsto para a aplicação industrial algum tipo de fluxo contínuo ou processo contínuo. Na adsorção em batelada usa-se um sistema não contínuo e esta é a mais utilizada em escala laboratorial devido ao seu baixo custo em relação a equipamentos e simplicidade na operação e ela pode tomar maiores dimensões na escala piloto (GADD, 2008).

De outro lado, pesquisas em escala piloto mostram que os processos de adsorção usando biomassa fixa em uma coluna cromatográfica, bureta ou tubo de PVC, denominada coluna de leito fixo, na qual o adsorvente sólido é empacotado e através do qual se escoia uma fase fluida, pode ser utilizada na remoção de metais pesados de águas contaminadas (LONG et al.2015; RAULINO et al. 2013). Os adsorventes utilizados são os das mais diversas matrizes e os contaminantes presentes na fase fluída são acrescentados à água, constituindo assim, uma água sintética. O efluente verdadeiro também pode ser adquirido diretamente da fonte onde é gerado como nas indústrias de diferentes setores (YAASHIKAA et al. 2021). Em uma planta piloto de leito fixo, desenvolvida por Long e Cols. (2015) para remover metais pesados, a biomassa de cogumelos tratada e empacotada em colunas de plástico foi utilizada como biossorvente. A planta final se apresentou conforme o mostrado na Figura 3.

Nos dois processos, em batelada ou em coluna, a modelagem cinética da adsorção, conforme descrito anteriormente neste capítulo, deve acompanhar o estudo.

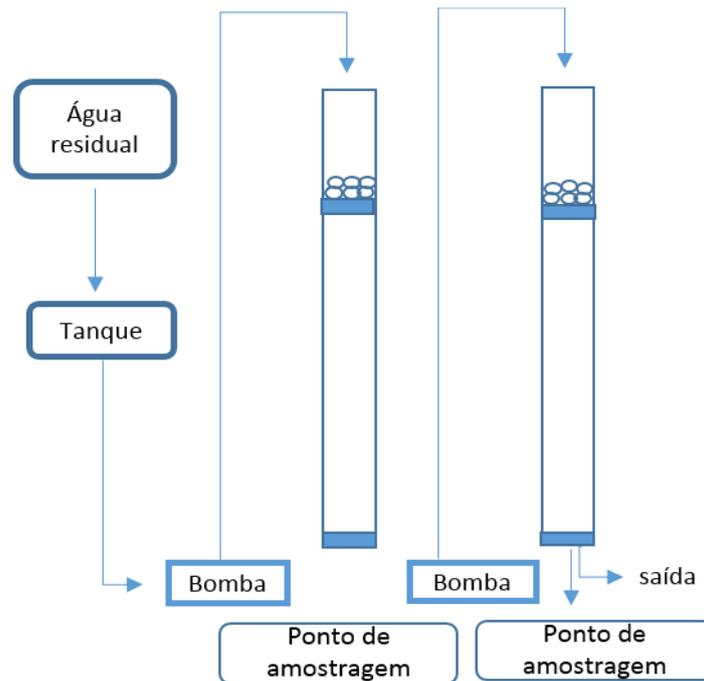


Figura 3. Componentes de uma planta piloto de leito fixo de acordo com Long e Cols. (2015).

4.3. Grande Escala (planta industrial)

A poluição hídrica tem sido, há muito, um tema de relevante importância uma vez que a água é considerada um recurso primordial para a sobrevivência. Sua utilização doméstica e industrial gera os efluentes líquidos que compreendem: água residuária proveniente do processo de lavagem de máquinas e equipamentos industriais, efluentes gerados após tratamento físico-químico, efluentes biodegradáveis gerados nas indústrias, efluentes sanitários, lodo líquido de estação de tratamento de esgoto biológica, líquido da limpeza de caixa de gordura de restaurantes e indústrias, fossa séptica e chorume. Os efluentes gerados através de diferentes processos, antes de atingirem os corpos d'água, devem ser tratados adequadamente nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e nas estações de tratamento de resíduos líquidos industriais instaladas nas indústrias geradoras desses efluentes. As estações de tratamento de água (ETA) são responsáveis por tratar a água que é captada de diferentes fontes: rios, lagos, poços artesianos, represas e outras. Além da matéria orgânica, os efluentes contêm poluentes solúveis ou em suspensão na forma de partículas. O material em suspensão pode ser removido por métodos físico-

químicos gerando resíduo sólido ou pastoso, no entanto para o material solúvel, mais difícil de ser removido, podem ser empregadas técnicas físico-químicas e biológicas (SANT'ANNA, 2013). Uma ETE ou ETA possui uma planta que compreende instalações necessárias para fazer o tratamento dos efluentes de maneira adequada. Existem plantas de diferentes tamanhos e para diferentes de tipos de processo geradores de efluentes. De forma geral a planta é desenhada de tal maneira que os processos sejam realizados em uma sequência de várias unidades operacionais. Os métodos de tratamento de águas residuais podem ser classificados em: tratamento na origem, pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário ou tratamento avançado. A Figura 4 representa a integração de vários processos que podem ser usados para tratar uma variedade de águas residuais sendo que cada categoria abrange uma série de métodos que podem ser utilizados de forma combinada dependendo das características do efluente que se deseja tratar (ENGLANDE et al., 2015).

Processos de adsorção estão localizados na unidade operacional do tratamento terciário ou avançado, onde contaminantes que não são suficientemente removidos no tratamento secundário, podem agora ser tratados por outras técnicas. Esses poluentes compreendem compostos orgânicos tóxicos, voláteis e refratários e patógenos como a *Giardia lamblia*, além de fósforo, nitrogênio e metais. Entre os processos desenvolvidos e aplicados no tratamento avançado estão: coagulação e floculação, filtração, troca iônica, nitrificação, desnitrificação, processos usando membranas, remoção de ar, adsorção e oxidação química (ENGLANDE et al., 2015).

O carvão ativado é a matéria prima (biossorvente) usualmente empregada em processos de adsorção e é capaz de remover tóxicos, orgânicos refratários, alguns metais pesados e orgânicos voláteis (benzeno, tolueno). Obtido pela queima controlada a partir de madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa), sua porosidade é garantida por uma grande superfície interna o que faz dele um excelente material adsorvente sendo utilizado em vários setores industriais, mas principalmente em filtros e no tratamento dos efluentes, onde os contaminantes com elevada afinidade ficam adsorvidos ao carvão (ENGLANDE et al., 2015; BOONAMNUAYVITAYA et al., 2004). Resíduos lignocelulósicos, como a casca do coco e a palha de arroz têm sido transformados em carvão ativado, no entanto, embora o uso de rejeitos diminua impactos ambientais, a

obtenção do carvão ativado ainda é um processo bastante caro porque são necessárias elevadas temperaturas para sua obtenção (PEREIRA et al., 2008; LIN et al. 2013; TSAI et al., 2018). Não somente a obtenção como a sua recuperação limitam seu uso em grande escala e técnicas alternativas de tratamento de águas residuais com aplicabilidade em larga escala tornaram-se prioridade para pesquisadores no mundo inteiro (BHATTACHARJEE et al., 2020). A implementação de biossorventes em substituição ao carvão ativo nos processos de adsorção nos sistemas de tratamento de águas residuais é de fato um caminho a ser seguido como já enfatizado anteriormente nesse capítulo. Com várias características desejáveis como simplicidade, eficácia e baixo custo e com poucas desvantagens de seu uso em escala industrial, a utilização de biossorventes em indústrias, ainda não está bem estabelecida. Alguns autores afirmam que os biossorventes têm como desvantagem a baixa capacidade de remoção quando usados em suas condições naturais, quando comparados a outros adsorventes comerciais (SUBBURAJ; KUMAR, 2020; RATHI et al. 2021; YAASHIKAA et al. 2021). Estas limitações devem, portanto, ser corrigidas para a utilização de biossorventes em larga escala. Porém de acordo com Yaashikaa et al. (2021) a imobilização de biomassa viva tem sido utilizada por muitas indústrias para aumentar a eficiência na remoção de poluentes. Ward e cols. (2017) desenvolveram um sistema adsorvente, para uso em escala industrial com a finalidade remover íons metálicos de águas contaminadas da indústria metalúrgica, usando casca de caranguejo como biossorvente. Após a investigação laboratorial de uma série de parâmetros, os resultados obtidos proporcionaram uma melhor compreensão do comportamento do biossorvente. Desta forma os autores prosseguiram com uma investigação em escala industrial resultando na instalação de um protótipo cujo desenho é robusto e simples para operar, podendo assim ter potencial como produto comercial. O processo de tratamento foi então projetado e construído e a tecnologia testada para o efluente em grande escala (Ward et al. 2017), atestando assim a importância dos testes em bancada e escala piloto. Outros avanços no setor são ainda, a modificação genética da biomassa antes do preparo do biossorvente e a associação à nanopartículas, o que leva ao aumento dos custos do tratamento com biossorventes. Os estudos em escala laboratorial são fortemente incentivados

para chegar o mais próximo possível das condições originais para que em um futuro próximo processos eficientes e de mais baixo custo possam ser realizados para o tratamento de grandes quantidades de águas residuais geradas pela atividade do homem nos diferentes setores produtivos (YAASHIKAA et al. 2021).

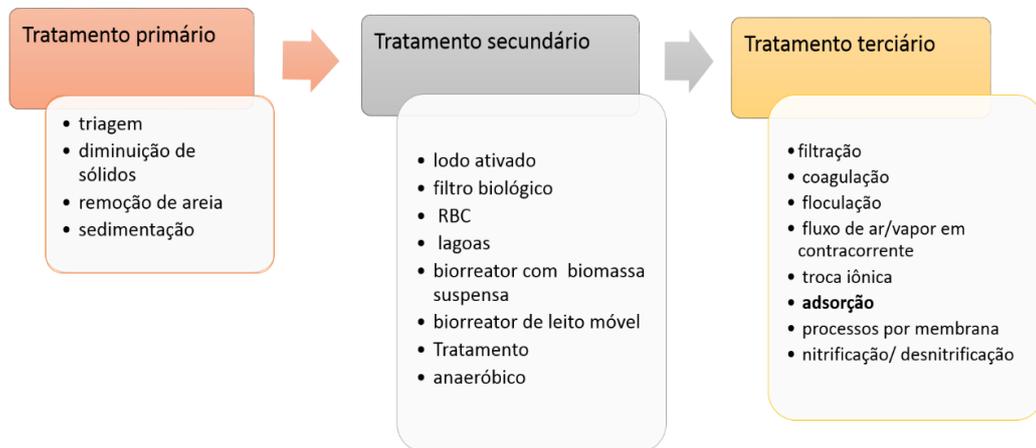


Figura 4. Processos de tratamento de águas residuais (Adaptado de Englande Jr., 2015).

Isotermas de adsorção, modelos cinéticos e termodinâmica de adsorção

A capacidade de adsorção (q_e) no equilíbrio pode ser calculada através da Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde C_o (mg g^{-1}) e C_e (mg g^{-1}) são as concentrações inicial e de equilíbrio do adsorbato em solução, respectivamente; m (g) é a massa seca utilizada de adsorvente e V (L) é o volume da solução contendo o adsorbato.

Uma ampla variedade de modelos de isotermas de equilíbrio são aplicados na literatura para obter dados importantes sobre os mecanismos de adsorção (KUMAR; PORKODI, 2007). Dentre eles, destacam-se os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips, assim como os modelos cinéticos e termodinâmicos, descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Equações dos modelos de isotermas de adsorção, modelos cinéticos e equações termodinâmicas.

Modelo	Equação	Referência
Modelos de adsorção		
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ Eq. (2)	(LANGMUIR, 1918)
	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$ Eq. (3)	
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$ Eq. (4)	(QUIÑONES; GUIOCHON, 1998)
Sips	$q_e = \frac{q_{\max}(K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n}$ Eq. (5)	(TRAN et al., 2017)
Modelos cinéticos		
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ Eq. (6)	(MAURYA; MITTAL, 2014)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$ Eq. (7)	(HO; MCKAY, 1998)
Difusão intrapartícula	$q_t = k_p \sqrt{t} + C$ Eq. (8)	(MOHAN; RAMANAIAH; SARMA, 2008)
Modelos termodinâmicos		
	$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L)$ Eq. (9)	
Termodinâmica de adsorção	$\ln(K_L) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ Eq. (10)	(ASFARAM et al., 2017)

A isoterma de Langmuir (Equação 2) assume que um número fixo de sítios de ligação está disposto na superfície do adsorvente e que todos possuem a mesma energia. De acordo com este modelo, a adsorção é reversível e uma vez que um adsorbato ocupe um sítio ativo, adsorção posterior não ocorre uma vez que não há interação entre as espécies de adsorbato (TRAN et al., 2017). O valor da constante de Langmuir (K_L) é relacionada à energia de ativação (HUANG et al., 2019).

Uma das principais características da isoterma de Langmuir é o fator adimensional de separação R_L , dado pela Equação 3, que define o processo de

adsorção como favorável ($RL < 1$), não favorável ($RL > 1$), linear ($RL = 1$) ou irreversível ($RL = 0$), ao utilizar o valor de C_0 na concentração experimental mais elevada (ASFARAM et al., 2017).

O modelo proposto por Freundlich (Equação 4) pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção multicamada (MOKHTAR et al., 2017), onde é aplicada uma distribuição exponencial para caracterizar os diferentes sítios de adsorção, que apresentam diferentes energias de adsorção (FEBRIANTO et al., 2009). Neste modelo, n é o parâmetro de intensidade de Freundlich, relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

O modelo de Sips (Equação 5) incorpora as propriedades dos modelos de Langmuir e Freundlich em uma única equação (DENIZ; KEPEKCI, 2016).

Dados de cinética de adsorção nos períodos iniciais de tempo possuem um papel importante na modelagem e no desenvolvimento de conclusões válidas. Uma série de modelos são utilizados para compreender o desenvolvimento dos mecanismos de adsorção em função do tempo, destacando os modelos de Pseudo Primeira e Segunda Ordem e de Difusão Intra-partícula, descritos pelas Equações 6, 7 e 8, respectivamente.

Parâmetros termodinâmicos como energia livre padrão de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) de adsorção podem ser calculados utilizando as Equações 9 e 10, onde através de uma plotagem dos valores das constantes de Langmuir (K_L) em diferentes temperaturas versus $1/T$ é possível obter os parâmetros termodinâmicos.

5. Biossorção e degradação enzimática simultâneas

A combinação de biossorção e degradação enzimática por enzimas imobilizadas no biossorvente oferece inúmeras vantagens, incluindo aumento na eficiência de remediação, redução do tempo de processo ao evitar acúmulo de produto e potencial inibição e efluentes mais limpos. A biossorção é notavelmente relevante como tecnologia em que ocorre a sorção de produtos da conversão enzimática. Adicionalmente o controle operacional é mais simples, e redução de custos pode ser alcançada, o que é importante para a produtividade biocatalítica e nas aplicações de enzimas imobilizadas (SIGGINS et al., 2021).

A biossorção de poluentes com a degradação enzimática simultânea (2) pode ocorrer de duas formas: I – Biossorção dos poluentes nocivos (substrato enzimático); e II – Biossorção dos produtos da conversão enzimática (produtos de biodegradação). No primeiro caso, a biossorção não apenas aumenta a eficiência da remoção de compostos tóxicos, mas também aumenta o suprimento contínuo de substratos para a atividade enzimática. Contudo, a biossorção também é utilizada para a eliminação dos produtos de biodegradação, que normalmente são menos tóxicos, mas ainda assim são indesejados na mistura (ZHENG et al., 2017).

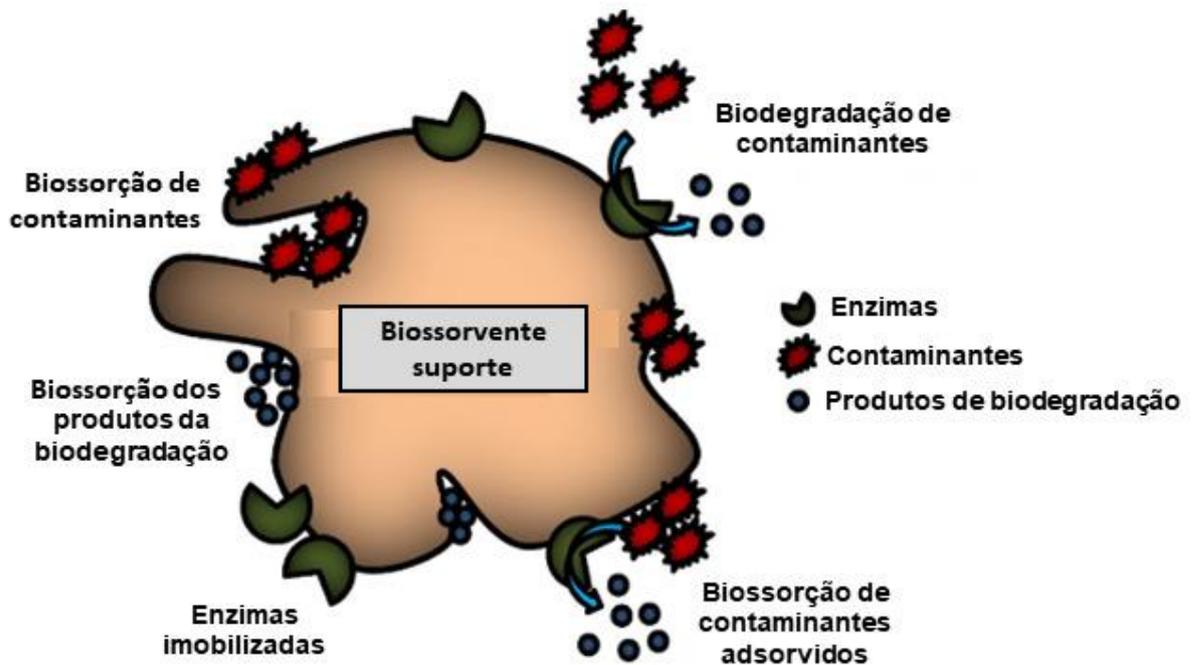


Figura 5. Biossorção e degradação enzimática de contaminantes e subprodutos e degradação. Fonte: Adaptado de (ZDARTA et al., 2019).

O uso simultâneo de biossorção e degradação enzimática (Figura 5) requer que os grupos funcionais do material não apenas sejam compatíveis com os grupos funcionais da biomolécula, mas também devem apresentar afinidade com o poluente ou seus produtos de biodegradação (FAN et al., 2018).

Materiais utilizados para este propósito devem possuir determinadas características. Primeiramente, estes materiais devem apresentar alta estabilidade e resistência mecânica sob condições adversas de reação

(ZDARTA et al., 2018a). Além disso, alto conteúdo de carbono e oxigênio e uma estrutura química estável do biossorvente também aumentam a eficiência de bioissorção. Porém, um dos elementos mais importantes é a presença de diversos grupos funcionais na superfície do biossorvente para uma imobilização enzimática efetiva e bioissorção de poluentes (GIRELLI; ASTOLFI; SCUTO, 2020). A Figura 6 resume algumas das principais propriedades desejadas em um material suporte para imobilização enzimática e bioissorção simultâneas.



Figura 6. Propriedades desejáveis em potenciais materiais biossorventes para suporte em imobilização enzimática. Fonte: Adaptado de (ZDARTA et al., 2018a).

Uma quantidade significativa de grupos hidroxila são essenciais para a imobilização de oxidoredutases, que apresentam uma melhor atividade catalítica quando suportadas utilizando suportes hidrofílicos (ZDARTA et al., 2019). Grupos que facilitam a formação de ligações covalentes entre a enzima e o suporte incluem grupos glioxil, epóxi e vinil sulfona. Ademais, estabilidade e reuso das enzimas é favorecido com a formação de ligações covalentes entre a enzima e o suporte. Neste caso, suportes heterofuncionais são de interesse particular ao oferecerem diferentes grupos funcionais capazes de ligar as proteínas (DE MELO et al., 2017; AMALY et al., 2018).

Contudo, diversos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente usualmente demandam uma imobilização em duas etapas através de agentes ligantes intermediários, que farão a ligação entre a enzima e o

material de suporte (ZDARTA et al., 2018b). O glutaraldeído (GA) é o agente universal mais utilizado para funcionalização de superfícies, já que técnicas que utilizam GA são simples, eficientes, relativamente baratas e estão entre as mais utilizadas em imobilização enzimática. Apesar do glutaraldeído reagir principalmente com aminas primárias na estrutura da enzima, biomoléculas também podem se ligar ao GA através de tióis, fenóis e imidazóis, criando interações enzima-suporte estáveis e com um ou mais pontos de ligação (DE MELO et al., 2017).

Entre os materiais utilizados para a biossorção e degradação enzimática de contaminantes, pode-se citar materiais lignocelulósicos, que possuem em sua composição celulose (13 a 50%), hemicelulose (0,20 a 40%) e lignina (16 a 45%), e incluem resíduos agroindustriais como resíduos de coco, milho, arroz, trigo, café, soja, dentre outros. Materiais não lignocelulósicos podem não apresentar derivados de celulose ou possuir esses derivados em quantidades muito baixas. Os principais materiais utilizados são a casca e a membrana de ovo, com cerca de 94% de carbonato de cálcio em sua composição que podem atuar na imobilização enzimática (GIRELLI; ASTOLFI; SCUTO, 2020).

Um estudo de CHEN et al., 2019 utilizou casca de amendoim e palha de trigo como suportes para a imobilização de lacases de *Aspergillus sp.* para efetuar a degradação e biossorção simultâneas de nove pesticidas presentes em água e em solo. A imobilização foi feita através da funcionalização da superfície do material com glutaraldeído. A casca de amendoim e a palha de trigo com lacases imobilizadas removeram 54,5% e 65,9% dos pesticidas em água, respectivamente, após 3 dias de tratamento com uma dose de 25 g L⁻¹ de biossorvente. No tratamento de pesticidas em solo com uma dose de biossorvente de 50 g kg⁻¹, as taxas máximas de degradação foram de 20,9 a 92,9% para a casca de amendoim e 14,7 a 92,0% para palha de trigo após 7 dias de tratamento (CHEN et al., 2019).

6. Referências

AMALY, N. et al. Reusable anionic sulfonate functionalized nanofibrous membranes for cellulase enzyme adsorption and separation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 170, n. January, p. 588–595, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.06.019>.

ASFARAM, Arash et al. Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, p. 219–227, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.043>.

AZARI, A. et al. Experimental design, modeling and mechanism of cationic dyes biosorption on to magnetic chitosan-lutaraldehyde composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 633–645, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.058>.

AZEEZ, Rana Abbas; AL-ZUHAIIRI, Firas Khaleel Ismael. Biosorption of dye by immobilized yeast cells on the surface of magnetic nanoparticles. **Alexandria Engineering Journal**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.10.044>.

BARQUILHA, Carlos E. R.; COSSICH, Eneida S.; TAVARES, Célia R. G.; DA SILVA, Edson A. Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae. **Journal of Water Process Engineering** 2019; v. 32:100904. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100904>.

BHATTACHARJEE, Chiranjit; DUTTA, Suman; SAXENA, Vinod K. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. **Environmental Advances** 2020; v. 2: 100007. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>

BOONAMNUAYVITAYA, Virote; CHAIYAN, Chaiya; TANTHAPANICHAKOON, Wiwut. The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue. **J. Chem. Eng. Jpn.** 2004, v. 37, p. 1504-1512. <https://doi.org/10.1252/jcej.37.1504>

BOERIS, Paola S.; LIFFOURRENA, Andrés S.; LUCCHESI, Gloria I. Aluminum biosorption using non-viable biomass of *Pseudomonas putida* immobilized in agar–agar: Performance in batch and in fixed-bed column. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 105–115, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.003>.

CHAN, Sook Sin; KHOO, Kuan Shiong; CHEW, Kit Wayne; LING, Tau Chuan; SHOW, Pau Loke. Recent advances biodegradation and biosorption of organic compounds from wastewater: Microalgae-bacteria consortium - A review. **Bioresource Technology**, 2022; 344:126159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126159>.

CHEN, Xiaochu; ZHOU, Qizhen; LIU, Fengmao; PENG, Qingrong; TENG, Peipei. Removal of nine pesticide residues from water and soil by biosorption coupled with degradation on biosorbent immobilized laccase. **Chemosphere**, v. 233, n. 2, p. 49–56, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.144>.

CHEN, Zhi; XING, Ruizhi; YANG, Xinggui; ZHAO, Ziqiang; LIAO, Hanpeng;

ZHOU, Shungui. Enhanced in situ Pb(II) passivation by biotransformation into chloropyromorphite during sludge composting. **Journal of Hazardous Materials**, 2021; 408: 124973. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124973>.

CHEN, B.; WANG, Y.; HU, D. Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a consortium of white-rot fungi. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 845–851, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.082>.

CHOJNACKA, Katarzyna; MIKULEWICZ, Marcin. Green analytical methods of metals determination in biosorption studies. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 254–265, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.013>.

COSTA, Heloisa Pereira de Sá; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Biosorption of aluminum ions from aqueous solutions using non-conventional low-cost materials: A review. **Journal of Water Process Engineering**, 2021a; 40:101925. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101925>.

COSTA, Heloisa Pereira de Sá; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Fixed bed biosorption and ionic exchange of aluminum by brown algae residual biomass. **Journal of Water Process Engineering**, 2021b; 42:102117. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102117>.

DA COSTA, Talles Barcelos; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Biosorption of lanthanum using sericin/alginate/polyvinyl alcohol beads as a natural cation exchanger in a continuous fixed-bed column system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2021a; 627: 127233. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127233>.

DA COSTA, Talles Barcelos; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Recovery of dysprosium by biosorption onto a biocomposite from sericin and alginate. **Journal of Water Process Engineering**, 2021 b; 44: 102388, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102388>.

DA COSTA, Talles Barcelos; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Effective recovery of ytterbium through biosorption using crosslinked sericin-alginate beads: A complete continuous packed-bed column study. **Journal of Hazardous Materials**, 2022; 421: 126742. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126742>.

DA ROSA, Ana Lúcia D. et al. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1302–1310, 2018.

DE MELO, Ricardo Rodrigues et al. New heterofunctional supports based on glutaraldehyde-activation: A tool for enzyme immobilization at neutral pH. **Molecules**, v. 22, n. 7, 2017. <https://doi.org/10.3390/molecules22071088>

DENIZ, Fathit; KEPEKCI, Remziye Aysun. Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach. **Journal of Molecular**

Liquids, v. 219, p. 194–200, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.018>.

DEL- BUONO, Regina C. O que é Pesquisa básica ou científica? tipos de pesquisa. 2015. <http://www.abntouvancouver.com.br/2015/05/o-que-e-pesquisa-basica-ou-aplicada.html>.

DO NASCIMENTO, Jéssica M. et al. Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology Reports**, v. 21, n. 2018, p. e00315, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00315>.

EL MOUCHTARI, El Mouchtari. et al. TiO₂ and activated carbon of Argania Spinosa tree nutshells composites for the adsorption photocatalysis removal of pharmaceuticals from aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, n. October, p. 112183, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112183>.

ENGLANDE, A. J. Jr., KRENKEL, Peter A., SHAMAS, Jamal. Wastewater Treatment & Water Reclamation. *In: Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 2003, p. 639-670. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier, 2015, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09508-7>.

ELGARAHY, Ahmed. M. et al. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, 2021;4: 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>.

FAN, Xiao Hong et al. Magnetically immobilized edible *Bacillus natto* for the biotransformation of polydatin to resveratrol and its bioactivity assessment. **Industrial Crops and Products**. 2021; 161: 113213. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113213>.

FATHOLLAHI, Alireza; COUPE, Stephen J.; EL-SHEIKH, Amjad H.; NNADI, Ernest O. Cu(II) biosorption by living biofilms: Isothermal, chemical, physical and biological evaluation. **Journal of Environmental Management**. 2021a; 282: 111950. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111950>.

FATHOLLAHI, Alireza; KHASTEGANAN, Nazanin; COUPE, Stephen J.; NEWMAN, Alan P. A meta-analysis of metal biosorption by suspended bacteria from three phyla. **Chemosphere**. 2021b; 268: 129290. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129290>.

FEBRIANTO, Jonathan. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.

GAD, Nora Sh. Evaluation for biosorption of rare earth elements from geber serbal granite using different types of algae. **Acta Ecologica Sinica**, no prelo.

2021. <https://doi.org/10.1016/j.chnaes.2021.08.008>.

GADD, Geoffrey Michael. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J Chem Technol Biotechnol**, 2009; v. 84, p. 13–28. DOI 10.1002/jctb.1999

GARCÍA-MENDIETA, Alfredo; OLGUÍN, M. Tereza; SOLACHE-RÍOS, Marcos. Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron-manganese from aqueous systems. **Desalination**, v. 284, p. 167–174, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.052>.

GIRELLI, Ana Maria; ASTOLFI, M. L.; SCUTO, F. R. Agro-industrial wastes as potential carriers for enzyme immobilization: A review. **Chemosphere**, v. 244, 2020.

HO, Yuhshan S.; MCKAY, Gordon. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>

HUANG, Jin et al. Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 492, p. 242–248, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.071>.

HUANG, Jyh -Jaan Steven, et al. Rapid assessment of heavy metal pollution using ion-exchange resin sachets and micro-XRF core-scanning. **Sci Rep**. 2019. 9: 6601. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43015-x>
HUTCHISON, Justin M.; MAYER, Brooke K.; VEGA, Marcela; CHACHA, Wambura E.; ZILLES, Julie L. Making Waves: Biocatalysis and Biosorption: Opportunities and Challenges Associated with a New Protein-Based Toolbox for Water and Wastewater Treatment. **Water Research X**, v. 12, p. 100112, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100112>.

IBRAHIM, Bnar Mahmoud; FAKHRE, Nabil Adel. Crown ether modification of starch for adsorption of heavy metals from synthetic wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.123,p. 70-80, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.058>

JAWAD, Ali H.; NGOH, Y. S.; RADZUN, Khairul Adzfa. Utilization of watermelon (*Citrullus lanatus*) rinds as a natural low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 4, p. 371–381, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jts.2018.1476206>.

JOBBY, Renitta; JHA, Pamela; YADAV, Anoop Kumar; DESAI, Nitin. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 207, p. 255–266, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>.

KARTHIK, Chinnannan; RAMKUMAR, V. Sri; PUGAZHENDHI, A.; GOPALAKRISHNAN, K.; ARULSELVI, P. Indra. Biosorption and biotransformation of Cr(VI) by novel Cellulosimicrobium funkei strain AR6. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 282–290, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.006>.

KAUSAR, Abida. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>

KEBEDE, Temesgen Girma; DUBE, Simiso; NINDI, Mathew Muzi. Biopolymer electrospun nanofibres for the adsorption of pharmaceuticals from water systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103330, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103330>.

KULKARNI, Jayant; PARAB, Harshala; SRIVASTAVA, Ashish K.; NIKAM, Tukaram D.; KUMAR, Sangita D.; BORDE, Mahesh; SUPRASANNA, Penna. Exposure to NaCl enhances Cd²⁺ biosorption potential of *Sesuvium portulacastrum* (L.). **Environmental Technology and Innovation**, v. 23, p. 101753, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101753>.

KUMAR, K. Vasanth.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 214–226, 2007.

LAKSHMI, Sethuraman et al. Biosorption of oxybenzene using biosorbent prepared by raw wastes of Zea mays and comparative study by using commercially available activated carbon. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 6, p. 3469–3476, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.03.012>.

LANGMUIR, Irving. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 2, p. 1361–1403, 1918. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LEYVA-RAMOS, Roberto; SALAZAR-RÁBAGO, Jacob Josafat.; OCAMPO-PÉREZ, Raul. A novel intraparticle mass transfer model for the biosorption rate of methylene blue on white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Diffusion-permeation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 172, p. 43–52, 2021. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.05.029.

LI, Xueke; MING, Qiaoying; CAI, Rui; YUE, Tianli; YUAN, Yahong; GAO, Zhenpeng; WANG, Zhouli. Biosorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ from apple juice by the magnetic nanoparticles functionalized lactic acid bacteria cells. **Food Control**, v. 109, p. 106916, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106916>.

LIN, Long et al. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. **Bioresour. Technol.** 2013, v. 136, p. 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.048>

LIU, Linhai; LIN, Xiaoi; LUO, Longzao; YANG, Jia; LUO, Jialiang; LIAO, Xing; CHENG, Haixiang. Biosorption of copper ions through microalgae from piggery digestate: Optimization, kinetic, isotherm and mechanism. **Journal of Cleaner Production**. 2021; 319: 128724. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128724>.

MA, Zhao et al. Rhamnolipid influences biosorption and biodegradation of phenanthrene by phenanthrene-degrading strain *Pseudomonas* sp. Ph6. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 359–367, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.125>.

MAURYA, Nityanand Singh; MITTAL, Atul Kumar. Kinetic model for the immobilised biosorbents: Uptake of cationic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 571–578, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.064>. <https://www.researchgate.net/profile/-Maurya>

MENEZES, Jorge Marcell Coelho et al. Kinetic and thermodynamic study of copper (II) IONS biosorption by Caryocar Coriaceum Wittm bark. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 19, p. 100364–100371, 2021. DOI: 10.1016/j.scp.2020.100364.

MOHAMMED, Noura A. S.; ABU-ZURAYK, Rund A.; HAMADNEH, Imad; AL-DUJAILI, Ammar H. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 377–385, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.033>.

MOHAN, S. Venkata; RAMANAI AH, S. V.; SARMA, P. N. Biosorption of direct azo dye from aqueous phase onto *Spirogyra* sp. I02: Evaluation of kinetics and mechanistic aspects. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 1, p. 61–69, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.06.014>

MOKHTAR, Nadiah et al. Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Eucheima Spinosum*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5721–5731, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.043>.

MUÑOZ, Antonio J. et al. Biosorption mechanisms of Ag(I) and the synthesis of nanoparticles by the biomass from *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. **Journal of Hazardous Materials**. 2021; 420: 126598, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126598.

MUSTAFA, Shazia; BHATTI, Haq Nawaz; MAQBOOL, Munazza; IQBAL, Munawar. Microalgae biosorption, bioaccumulation and biodegradation efficiency for the remediation of wastewater and carbon dioxide mitigation: Prospects, challenges and opportunities. **Journal of Water Process Engineering**. 2021; v. 41:102009. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102009>.

NGABURA, Mohammed. et al. Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2528–2539, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.052>.

NGUYEN, Thai Anh; FU, Chun Chieh; JUANG, Ruey Shin. Biosorption and biodegradation of a sulfur dye in high-strength dyeing wastewater by *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 265–271, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.083>.

NOORMOHAMADI, Hamidreza Reza et al. Potentiality of white-rot fungi in biosorption of nickel and cadmium: Modeling optimization and kinetics study. **Chemosphere**, v. 216, p. 124–130, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.113>.

ÖZDEMİR, Sadin et al. Magnetic solid phase extractions of Co(II) and Hg(II) by using magnetized *C. micaceus* from water and food samples. **Food Chemistry**, v. 271, n. li, p. 232–238, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.067>.

PARK, Donghee; YUN, Yeoung-sang; PARK, Jong Moon. The Past , Present , and Future Trends of Biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, p. 86 -102, 2010. DOI: 10.1007/s12257-009-0199-4.

PENG, Huanlong et al. Biosorption behavior of the *Ochrobactrum* MT180101 on ionic copper and chelate copper. **Journal of Environmental Management**, v. 235, p. 224–230, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.060.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Quim. Nova**, vol. 31, n. 6, p.1296-1300, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600004>.

PRIYAN, V. Vishnu; SHAHNAZ, Tasrin; SUGANYA, E.; SIVAPRAKASAM, Senthilkumar; NARAYANASAMY, Selvaraju. Ecotoxicological assessment of micropollutant Diclofenac biosorption on magnetic sawdust: Phyto, Microbial and Fish toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, 2021; v. 403: 123532. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123532>.

QUIÑONES, I.; GUIOCHON, G. Extension of a Jovanovic-Freundlich isotherm model to multicomponent adsorption on heterogeneous surfaces. **Journal of Chromatography A**, v. 796, n. 1, p. 15–40, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01096-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01096-0)

RANGABHASHIYAM, S.; VIJAYARAGHAVAN, Kuppusamy. Biosorption of Tm(III) by free and polysulfone-immobilized *Turbinaria conoides* biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 80, p. 318–324, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.010>.

RATHI, B.Sentil et al.. An effective separation of toxic arsenic from aquatic environment using electrochemical ion exchange process. **J. Hazard. Mater.** 2021. 412: 125240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125240>

RAULINO, Gisele S. C. et al. Treatment influence on green coconut shells for removal of metal ions: pilot-scale fixed-bed column, **Environ. Technol.**, 2014,

v.35, n.14, p.1711– 1720. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.880747>

REYES, Kim Rafaelle E.; TSAI, Po Wei; TAYO, Lemmuel L.; HSUEH, Chung Chuan; CHEN, Bor Yann. Biodegradation of anthraquinone dyes: Interactive assessment upon biodecolorization, biosorption and biotoxicity using dual-chamber microbial fuel cells (MFCs). **Process Biochemistry**, v. 101, p. 111–127, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.11.006>.

RIBEIRO, Valéria Rampazzo; FERNANDES, Isabela de Andrade Arruda; MARI, Isabelle Pereira; STAFUSSA, Ana Paula; ROSSETTO, Raquel; MACIEL, Giselle Maria; HAMINIUK, Charles Windson Isidoro. Bringing together *Saccharomyces cerevisiae* and bioactive compounds from plants: A new function for a well-known biosorbent. **Journal of Functional Foods**, 2019a; 60: 103433. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103433>.

RIBEIRO, Valéria Rampazzo; MACIEL, Giselle Maria; FACHI, Mariana Millan; PONTAROLO, Roberto; FERNANDES, Isabela de Andrade Arruda; STAFUSSA, Ana Paula; HAMINIUK, Charles Windson Isidoro. Improvement of phenolic compound bioaccessibility from yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts after biosorption on *Saccharomyces cerevisiae*. **Food Research International**. 2019b; 126: 108623. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108623>.

SANT'ANNA Jr., Gerlado Lippel. Poluição hídrica, parâmetros e indicadores de interesse. *In: Tratamento biológico de efluentes - fundamentos e aplicações*. 2ed, Rio de Janeiro: Interciência, 2013. p.37-65.

SARIKAYA, Asli Göçenoğlu; KOPAR, Emre Erden. Biosorption of Sirius Blue azo-dye by *Agaricus campestris* biomass: Batch and continuous column studies. **Materials Chemistry and Physics**. 2022; 276: 125381. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125381.

SEDLAKOVA-KADUKOVA, Jana; KOPCAKOVA, Anna.; GRESAKOVA, Lubomira; GODANY, Andrey; PRISTAS, Peter. Bioaccumulation and biosorption of zinc by a novel *Streptomyces* K11 strain isolated from highly alkaline aluminium brown mud disposal site. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 167, p. 204–211, 2019. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.123.

SIGGINS, Alma. et al. Simultaneous adsorption and biodegradation of trichloroethylene occurs in a biochar packed column treating contaminated landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, 2021. 403; n. 2020, p. 123676, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123676>.

SUBBURAJ, Suganya; KUMAR, Ponnusamy Senthil. Kinetic and thermodynamic analysis on the abolition of toxic metals from wastewater using activated carbon produced from compost waste. **Desalin. Water Treat.** 2020, v. 204, p. 270–284. DOI: 10.5004/dwt.2020.26275

SWOLFS, Yentl; VERPOEST, Ignaas; GORBATIKH, Larissa. Recent advances in fibre-hybrid composites: materials selection, opportunities and applications. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 4, p. 181–215, 2019.

<https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1467365>.

TABARAKI, Reza; HEIDARIZADI, Elhan. Simultaneous biosorption of Arsenic (III) and Arsenic (V): Application of multiple response optimizations. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, n. May, p. 35–41, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.063>.

TSAI, Wen-Tien; JIANG, Tasi-Jung. Mesoporous activated carbon produced from coconut shell using a single-step physical activation process. **Biomass Convers. Biorefinery**, v. 8, p. 711–718, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0322-x>

THIRUNAVUKKARASU, Arunachalam; NITHYA, Rajarathinam; SIVASHANKAR, Raja. Continuous fixed-bed biosorption process: A review. **Chemical Engineering Journal Advances**. 2021; 8: 100188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100188>.

TINGTING, Shen; XIAOBO, Zou; JIYONG, Shi; ZHIHUA, Li; XIAOWEI, Huang; YIWEI, Xu; WU, Chen. Determination Geographical Origin and Flavonoids Content of Goji Berry Using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 1, p. 68–79, 2016. DOI: 10.1007/s12161-015-0175-x.

TRAN, Hai Nguyen et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.

WANG, Xu; LI, Daping; GAO, Ping; GU, Wenzhi; HE, Xiaohong; YANG, Wenyi; TANG, Wenzhong. Analysis of biosorption and biotransformation mechanism of *Pseudomonas chengduensis* strain MBR under Cd(II) stress from genomic perspective. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, p. 110655, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110655>.

WARD, D. B.; EDYVEAN Robert; Archer, E. Wastewater Treatment using Waste Derived Biosorbent: An Industrial Scale Demonstration. **The International Journal of Surface Engineering and Coatings**, v. 82, n.1-2, p. 29-32, 2004. <https://doi.org/10.1080/00202967.2004.11871550>.

WOOD-BLACK, Frankie, Considerations for Scale-Up – Moving from the Bench to the Pilot Plant to Full Production. In: Mary K. Moore, Elmer B. Ledesma (ed.). **Academia and Industrial Pilot Plant Operations and Safety**. ACS Symposium Series, v. 1163 p. 37-45, 2014. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1163.ch003>

XU, Xinan; ZHANG, Lixia; GAN, Ye; ZHOU, Zhijiang. Biosorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ by Ca-alginate immobilized and free extracellular polysaccharides produced by *Leuconostoc citreum* B-2. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150562>.

YAASHIKAA, Ponnambalam Ragini; KUMAR, P. Senthil; SARAVANAN, Anbalagan; VO, Dai-Viet N. Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and

future outlook. **Journal of Hazardous Materials**; 2021, v. 420: 126596. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126596>

YU, Ya qi; LUO, Hou qiao; TANG, Wen ya; YU, Chang ping; LU, Li; LI, Jiang wei; YANG, Jin yan. Mechanism of vanadium(IV) resistance of the strains isolated from a vanadium titanomagnetite mining region. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 195, p. 110463, 2020. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110463.

ZDARTA, Jakub et al. A general overview of support materials for enzyme immobilization: Characteristics, properties, practical utility. **Catalysts**, v. 8, n. 2, 2018. <https://doi.org/10.3390/catal8020092>.

ZDARTA, Jakub et al. Multi-faceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: A critical review. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 7, p. 107401, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.007>.

ZHAO, Xuchen et al. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 338–344, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.042>.

ZHENG, Yuan et al. Highly efficient simultaneous adsorption and biodegradation of a highly-concentrated anionic dye by a high-surface-area carbon-based biocomposite. **Chemosphere**, v. 179, p. 139–147, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.096>.

ZHANG, Chao; LIU, Siyao; LI, Shuangxi; TAO, Yue; WANG, Panpan; MA, Xinyue; CHEN, Lanzhou. Enhanced biosorption of Cu(II) by magnetic chitosan microspheres immobilized *Aspergillus sydowii* (MCMAs) from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2019; 58: 123813. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123813>.

ZINICOVSCAIA, Inga; SAFONOV, Alexey; ZELENINA, Daria; ERSHOVA, Yana; BOLDYREV, Kirill. Evaluation of biosorption and bioaccumulation capacity of cyanobacteria *Arthrospira* (spirulina) platensis for radionuclides. **Algal Research**. 2020. 51: 102075. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102075>.

ZOU, Jie; FAN, Chunyan; JIANG, Yun; LIU, Xiu; ZHOU, Wen; XU, Hao; HUANG, Liang. A preliminary study on assessing the Brunauer-Emmett-Teller analysis for disordered carbonaceous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. 2021; 327: 111411. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111411>.

Autores

Cristina Giatti Marques de Souza^{1*}, Giselle Maria Maciel^{2*}, Isabela de Andrade Arruda Fernandes³, Mateus Semião⁴

1. Universidade Estadual de Maringá (UEM), Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.
2. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000, 81280-340, Curitiba, Paraná, Brasil.
3. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL), Universidade Federal do Paraná (UFPR), Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100, 81531-980, Curitiba, Paraná, Brasil.
4. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000, 81280-340, Curitiba, Paraná, Brasil.

* Autores para correspondência: cgmsouza@uem.br; gisellemariam@gmail.com



MÉRIDA
PUBLISHERS

www.meridapublishers.com