BIORREMEDIAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES COM A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ESTRUTURADOS

BIORREMEDIATION OF EMERGING POLLUTANTS WITH THE USE OF STRUCTURED MATERIALS

ROSA, Mirna Sales Loiola^{1*}; NUNES, Luís Antônio Oliveira²; SILVA, Ives Brian Campelo Leite³; FIGUEIREDO, Francisco Cardaso⁴; SANTOS JUNIOR, Jose Ribeiro dos⁵

^{1,3,5}Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga -, cep 64049-550, Teresina, Piauí, Brasil
(fone: +55 86 3215-5525; fax: +55 863215-5526)

²Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Rua Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, Campina Grande, Paraíba, Brasil, CEP 58429-140

(fone: (+55) 83 2101-1153)
e-mail: mirnasales01@hotmail.com

Received 01 February 2017; received in revised form 14 February 2017; accepted 22 February 2017

RESUMO

As atividades humanas na indústria, transporte, agricultura e urbanização vêm gerando o lançamento de poluentes emergentes, isto é, substâncias resistentes especialmente nos corpos hídricos, como fármacos, disruptores endócrinos, metais pesados, corantes têxteis, compostos clorados, nitro fenóis e pesticidas. Para o tratamento de sistemas atingidos por poluentes emergenciais, o processo de biorremediação tem sido mundialmente utilizado, e consiste no uso de micro-organismos que degradam poluentes. Esse processo pode ser potencializado utilizando materiais estruturados que imobilizam os micro-organismos por adsorção física ou química e os transporta até o poluente. Esta revisão destaca as caracterizações dos materiais estruturados imobilizados ou livres por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDAX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios X (DRX) e a Influência do parâmetro pH no processo de imobilização e biorremediação.

Palavras-chave: poluentes *emergentes*, *materiais estruturados*, *biorremediação*.

ABSTRACT

Human activities in industry, transportation, agriculture and urbanization have been generating the release of emerging pollutants, in other words substances resistant especially in water bodies such as drugs, endocrine disruptors, heavy metals, textile dyes, chloride compounds, nitro phenols and pesticides. For the treatment of systems reached by these emerging pollutants, the bioremediation process has been used worldwide, and consists in using microorganisms that degrade pollutants. This process can be potentiated using structured materials that immobilize the microorganisms by physical or chemical adsorption and transports them to the pollutant. This review highlights the characterization of the structured immobilized or free materials by Scanning Electron Microscopies (SEM) and Transmission (TEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and the influence of the pH on immobilization and bioremediation processes.

Keywords: *emerging pollutants*, *structured materials*, *bioremediation*.

INTRODUÇÃO

O aumento populacional de 1 para 7 bilhões vem impulsionando o desenvolvimento descontrolado das múltiplas atividades humanas nos setores industrial, de transportes, na agricultura e urbanização (Gavrilescu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016). A demanda crescente de consumidores tem intensificado a poluição de moléculas de água com uma variedade de produtos químicos de limpeza, farmacêuticos, pesticidas, disruptores endócrinos (substâncias que mimetizam os hormônios dos seres vivos, alterando a sua produção e secreção), compostos clorados e nitrofenóis, e seus derivados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, corantes orgânicos têxteis, pesticidas e metais pesados, são os chamados poluentes emergenciais (Gavrilescu *et al.*, 2015., Priya *et al.*, 2014., Odukkathil e Vasudevan, 2016., Cahana *et al.*, 2013., Saqib *et al.*, 2013).

Alguns destes poluentes não são degradados pelas etapas de tratamento de água tais como, pré-cloração, pré-alkalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alkalinização, desinfecção e fluoretação (SABESP, 2017). Logo, são resistentes em baixíssimas concentrações. Dessa maneira, após sua passagem pelas estações de tratamento, continuam livres no meio, podendo atingir as águas para abastecimento humano, e consequentemente gerar disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e dos animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas (Cahan *et al.*, 2013).

Para conter tais poluições, o processo de biorremediação vem sendo empregado mundialmente, e utiliza micro-organismos, tais como vírus, bactérias (Tuomela e Hatakka, 2011), protozoários (Martín-González *et al.*, 2006) fungos (as leveduras) e plantas para transformar compostos orgânicos ou metais tóxicos como o Cr^{6+} e As^{5+} existentes nos solos contaminados, aquíferos, lodos e resíduos, em formas menos ou não tóxicas Cr^{3+} e As^{3+} (Santaeufemia *et al.*, 2016). Dessa maneira, um composto orgânico tóxico é degradado e chega até a sua mineralização, isto é, os compostos originais como a H_2O , CO_2 e CH_4 . (Berezina, Yada e Lefebvre, 2015; Alvareza *et al.*, 2017). Entretanto, o processo de biorremediação por si só não é tão rápido e eficaz na degradação do

poluente. Logo, também vem sendo utilizado materiais estruturados imobilizantes, isto é, transportadores de micro-organismos até o poluente em questão (Berezina, Yada e Lefebvre, 2015; Alvareza *et al.*, 2017).

A imobilização de micro-organismos é um processo que produz biofilmes degradantes de contaminantes específicos promovendo significativamente a biorremediação (Zhong *et al.*, 2015; Linet *et al.*, 2014). Existem cinco principais técnicas de imobilização: adsorção, ligação em uma superfície de floculação (eletrostática ou covalente), natural ou artificial, aprisionamento e encapsulamento (Biswaset *et al.*, 2017). Dentre os métodos desenvolvidos de imobilização, a adsorção (fenômeno de concentração de uma substância na superfície de um sólido ou líquido) é o mais comum em virtude da espontaneidade do processo (Costa e Tavares, 2016).

Os sólidos utilizados para adsorver bactérias, vírus, fungos ou plantas no processo de imobilização são comumente materiais estruturados, tais como, argilominerais (vermiculita, montmorilonita, caulinita), resíduos de materiais lignocelulósicos (palha de arroz, turfa de coco, bagaço de cana de açúcar, dentre outros) e quitosana obtida a partir da desacetilação da quitina (Ali, Asim e Khan, 2012., Rajapaksha *et al.*, 2016).

A reversibilidade dessas reações é denominada dessorção, que pode ser definida como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução. (Vinha-Freitas I.C. *et al.*, 2010).

Partindo-se desse contexto, o objetivo principal desta revisão é apresentar e discutir os artigos mais recentes sobre os materiais estruturados naturais usados nos processos de biorremediação de poluentes emergenciais. No artigo também são apresentados a caracterização dos materiais imobilizantes e a influência do parâmetro pH tanto na imobilização dos micro-organismos no material quanto na biorremediação do poluente.

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes podem ser

definidos como qualquer substância química sintética ou natural ou qualquer microorganismo que não é monitorado no ambiente facilmente (Battaglin *et al.*, 2007) mas que recentemente foi detectado nos córregos, nas águas subterrâneas, na água potável, no ar, nos alimentos e nos produtos utilizados diariamente (Thomaidis, 2012). Uma das principais fontes de poluentes emergentes são os efluentes de águas residuais urbanas e de tratamento de águas residuais (ETAR) não tratadas (Petrovic, 2003). Eles caracterizam-se pela seguinte gama de substâncias: produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCP) (Mills e Gravell, 2015; Patiño, 2015; Chaukura *et al.*, 2016; Jiang, 2013), hormônios e esteroides (Henríquez-Hernández *et al.*, 2017; López-Doval *et al.*, 2017), benzotiazóis, benzotriazóis, naftalenos policlorados (PCNs), perfluorquímicos (PFCs), alcanos policlorados (PCAs) (Alneyadi e Ashra, 2016), polidimetilsiloxanos (PDMS) (Fernández-Cruz, Martínez-Carballo e Simal-Gándara, 2017), almíscares sintéticos (Mailler *et al.*, 2016) compostos quaternário de amônio (QAC), bisfenol A (BPA), triclosan (TCS), triclocarban (TCC), bem como pesticidas polares (Chaukura *et al.*, 2016), produtos veterinários (Ferreira *et al.*, 2016; Rodríguez-Rodríguez *et al.*, 2014) compostos/subprodutos industriais, plastificantes (Avio, Gorbi e Regoli, 2016), aditivos alimentares e nano-materiais de engenharia (Glassmeyer, 2007).

Dentre os poluentes emergentes, os disruptores endócrinos químicos (Gomis *et al.*, 2014) têm o potencial de afetar os processos hormonais, como a reprodução, pois os organismos aquáticos gastam seus ciclos de vida inteiros em contato contínuo com água, logo, seus efeitos na saúde são assustadores, incluindo uma gama de problemas reprodutivos, anormalidades no trato reprodutivo masculino e feminino, perda de fetos, problemas de menstruação, mudanças nos níveis hormonais, problemas comportamentais e cerebrais (Nurchia *et al.*, 2014).

Para conter tais problemas de saúde, uma variedade de diferentes processos físicos, químicos e biológicos vem sendo utilizados, tais como fotólise, hidrólise, biorremediação (Yusa, Ye e Calafat, 2012), volatilização, sorção e diluição simples para reduzir sua concentração no ambiente (Glassmeyer, 2007).

BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação é o uso de microorganismos, tais como, bactérias (Vidali, 2001; Hatzikioseyan, 2010), fungos (Malik, 2006; Prasad, 2011) e plantas (Malik, 2006; Banerjee *et al.*, 2016) para a degradação de produtos químicos perigosos no solo, sedimentos, água ou outros materiais contaminados (Bento *et al.*, 2003; Matsubara, Lynch e De Leij, 2006). Ela pode ser por atenuação natural (Rockne e Reddy, 2003) isto é, pouca ou nenhuma ação humana, bioestimulação ou bio-aumento, por adição deliberada de microorganismos naturais ou modificados e materiais estruturados para acelerar as capacidades catalíticas desejadas (Prasad, 2011; Singh *et al.*, 2014).

Como em boa parte dos processos de biorremediação os microorganismos degradam compostos orgânicos em componentes que podem ser absorvidos por outros microrganismos como nutrientes ou podem ser devolvidos ao ambiente de forma segura. Eles metabolizam os produtos químicos para produzir dióxido de carbono e água por mecanismo de respiração aeróbia (Gavrilescu *et al.*, 2014; Maszenana *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2017; Hong e Gu, 2009); metano, nitrogênio gasoso, ácido sulfídrico e metais reduzidos por mecanismo de respiração anaeróbia (Santini *et al.*, 2015); ácidos orgânicos, álcoois, dióxido de carbono e hidrogênio gasoso por fermentação (Ramírez *et al.*, 2014) consoante pode ser visto na Tabela 1. Entretanto, deve notar-se que em alguns casos, os metabolitos formados são mais tóxicos do que o composto original, como por exemplo, o percloroetileno e o tricloroetileno podem degradar-se para cloreto de vinilo (Samantaray, Mohapatra e Mishra, 2014).

De acordo com o local da biorremediação, ela pode ser de dois tipos, in-situ (Yadava, Mathur e Adamowsk, 2016) se o processo ocorre no mesmo local afetado pela poluição e ex-situ se houver a deslocalização do material contaminado (solo e água) para um local diferente para acelerar a biocatálise (Chen *et al.*, 2015; Bell *et al.*, 2011).

Boa parte dos avanços na biorremediação foi realizada através da assistência das áreas científicas de microbiologia, bioquímica, biologia molecular, química analítica, química e engenharia ambiental, dentre outras (Costa *et al.*, 2016). Estes diferentes campos, cada um com a sua própria abordagem individual, têm

contribuído ativamente para o desenvolvimento do processo de biorremediação nos últimos anos (Hatzikioseyan, 2010).

MATERIAIS ESTRUTURADOS

Os materiais estruturados são aqueles em que sua estrutura está associada à disposição do arranjo atômico dos elementos, da orientação cristalográfica e/ou da composição química dos cristalitos adjacentes. Logo, podem ser do tipo cristalino ou amorfo (Zhou *et al.*, 2017).

Nos sólidos cristalinos, os átomos ou moléculas se dispõem espacialmente numa forma geométrica ordenada cúbica, rômica, tetragonal ou hexagonal e suas unidades estruturais (átomos, moléculas ou íons) podem fazer ligações químicas com micro-organismos (Yaghmae e Baghbaderani, 2017).

Já nos sólidos amorfos, a disposição dos átomos ou moléculas não segue um padrão de cristalização, sendo, portanto, aleatória (Yaghmae Baghbaderani, 2017).

Esses materiais quando adicionados ao ambiente contaminado aumentam a permeabilidade, aeração do oxigênio e facilitam o contato da água e dos nutrientes com os micro-organismos, intensificando a atividade microbiana (Qian *et al.*, 2016). Além disso, são transportadores de bactérias, enzimas, fungos para transformar o poluente emergencial em formas menos ou não tóxicas e são classificados como orgânico e inorgânico, natural ou sintético, são não tóxico para o micro-organismo imobilizado e para o ambiente, facilmente encontrado na natureza, barato, estável (Li *et al.*, 2016; Boraha e Yadav, 2016).

Dentre os materiais estruturados, as argilas destacam-se como argilominerais, podendo conter ferro, alumínio e magnésio, matéria orgânica e sais solúveis e podem ser dos tipos 2:1 e 1:1. Como exemplos de argilas 2:1, temos as vermiculitas e montmorilonitas compostas por uma folha de octaedros de Al intercalada por duas de tetraedros de Si e argilas 1:1, a caulinita com estrutura filossilicatada formada pelo empilhamento regular de folhas de tetraedros de Si e octaedros de Al. Ambos os tipos apresentam uma carga de superfície negativa, a qual é a soma das cargas variáveis e permanentes. A carga permanente é devido à

presença de substituições isomórficas dos átomos centrais nas folhas octaédricas e/ou tetraédrica. Dessa maneira, as argilas têm uma capacidade de adsorção elevada, devido à sua estrutura lamelar, que proporciona elevadas áreas superficiais específicas (Errais *et al.* 2011). A quitosana é um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina proveniente de rejeitos de indústrias pesqueiras e tem muita semelhança à celulose, diferenciando apenas no grupo funcional pendente ao carbono 2. A presença das hidroxilas e grupamento amina desse biopolímero favorece a adsorção através de interações por atração eletrostática (Silva *et al.*, 2011).

Já a fibra de coco verde, palha de arroz, bagaço de cana, musgo, microalgas são materiais que contêm lignina e celulose em sua composição química e também tem sido empregada como materiais estruturados.

A celulose é um biopolímero cristalino fonte de matérias primas, sendo estruturada através de ligações 1,4-β-glucose nas unidades de anidrogucose, apresentando várias ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, que fornecem a grande estabilidade deste material (Errais *et al.*, 2011). Boa parte dos micro-organismos apresenta uma boa imobilização em celulose.

A lignina é um composto fenil propanoide e que apresenta estrutura amorfa, ao contrário da celulose que tem estrutura cristalina (Lee *et al.*, 2010). A estrutura da lignina pode variar dependendo do tipo e das espécies de plantas. Mundialmente a produção de lignina é cerca de 26 milhões de toneladas/ano pelo processo químico de polpação (Mäki-arvela *et al.*, 2010).

Outros materiais vêm sendo utilizados pela técnica de biorremediação, tais como, turfa, cavacos de madeira, flocos de farelo de trigo, algodão e diferentes tipos de resíduos agroindustriais (Lee *et al.*, 2010).

Na Figura 1, são mostradas as estruturas dos materiais utilizados como imobilizantes de micro-organismos em meio aquoso.

Na Tabela 2, dentre os diversos materiais apresentados, destaca-se a fibra de coco verde como imobilizante de micro-organismos para remoção de poluentes emergenciais, pois vem sendo o material mais procurado, devido ao

baixo custo e fácil disponibilidade na forma de resíduo.

CARACTERIZAÇÃO

Como foi visto anteriormente, a disposição atômica ou molecular determina a estrutura do material e para determinar tais estruturas é necessário utilizar as técnicas de caracterização, tais como, Difractometria de Raios X (DRX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) ou Energia Dispersiva de Raios X (EDX, XEDS) ou Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDAX) de materiais devem ser utilizadas (Angelim *et al.*, 2013).

A Difractometria de Raios X (DRX) é utilizada para determinar a estrutura cristalina ou amorfa do material (Sathvika *et al.*, 2015) e o Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para determinar a estrutura química do material a partir de seus grupos funcionais característicos (Deng *et al.*, 2016). Ambas são técnicas complementares para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

As técnicas MEV e TEM são comumente usadas para visualizar as características morfológicas da superfície do material e também avaliar a adesão de micro-organismos no material estruturado e a formação ou não de biofilmes (Sathvika *et al.*, 2015).

De acordo com a Tabela 3, observa-se que apenas o trabalho de Deng, *et al.*, 2016, propuseram as três técnicas de caracterização para os materiais estruturados e biofilmes, como são mostradas nas Figuras 2a, 3b e 4.

Na Figura 2a, são vistos os padrões de Difractometria de Raios X para o pó de casca de amendoim (PSP) e pó de casca de amendoim modificado com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio (M-PSP). Os padrões mostram pico de difração 2θ em $15,5^\circ$ e $22,5^\circ$ atribuídos ao domínio cristalino da estrutura da celulose (Mututuvári e Tran, 2014; Sathvika *et al.*, 2015; Richarda *et al.*, 2014). No pó de casca de amendoim, a intensidade dos picos em $15,5^\circ$ e $22,5^\circ$ são 504 e 694; Já para o pó de casca de amendoim modificado são 464 e 595. A redução da intensidade dos picos para M-PSP indicam que o PSP tem maior caráter cristalino que M-PSP, estes resultados são provavelmente devido

à destruição de C=C e C-C do anel benzênico da celulose em M-PSP.

Na Figura 3b, são mostradas as principais alterações dos componentes químicos do PSP durante o tratamento até a formação de M-PSP. Consoante a Tabela 4, a banda em 1625 cm^{-1} é atribuída à absorção de O-H e C-O, em 1550 cm^{-1} à C=O e 1385 cm^{-1} são características de grupos C-H. A banda em 1030 cm^{-1} é atribuído ao alongamento C-O de um álcool tanto em celulose como em hemiceluloses. A atribuição da banda em 750 cm^{-1} é para =C-H do anel aromático da celulose (Sathvika *et al.*, 2015). Para PSP, as bandas em 1030 cm^{-1} e 750 cm^{-1} em espectros FTIR são significativamente melhoradas depois de modificados, que são tipicamente associados com grupos característicos C-O, C=O ou C-H. Estes resultados indicam que o C-O, C=O ou os grupos C-H no pó de casca de amendoim são reforçados com solução de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Esta troca pode ser devido à destruição do anel de benzeno na celulose. Os resultados de FTIR de PSP e M-PSP que mostra a presença de grupos funcionais do material estruturado cristalino celulose, corroboram com os resultados de DRX de PSP e M-PSP.

Na Figura 4, a imagem de MEV em (a) mostrou que o pó de casca de amendoim (PSP) tem menor porosidade que o pó de casca de amendoim modificado (M-PSP) com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio em (b). Esse resultado mostra que a adsorção das células sobre M-PSP foi mais eficaz que em PSP. A confirmação da imobilização de células em M-PSP foi por imagens de MEV mostradas em (c), onde as bactérias estavam firmemente imobilizadas em M-PSP, visto por sua forma de haste de aproximadamente 1 mm de comprimento e 0,3 mm em diâmetro e com os resultados de DRX e FTIR nas Figuras 2 e 3.

De acordo com a Tabela 3, observa-se que Sathvika *et al.*, 2015, utilizaram as técnicas FTIR e MEV, como pode ser visto nas Figuras 5 e 6.

O espectro de FTIR na Figura 5 mostra alterações típicas nas frequências de vibração do grupo funcional após a adsorção de cromo sobre a superfície do biopolímero imobilizado por micróbios (Ji *et al.*, 2017). Conforme a Tabela 5, a absorção a $3326,4\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao grupo N-H na superfície da levedura e vibrações O-H tanto da levedura quanto da celulose (Calíari *et*

al., 2017). A mudança para $3314,8\text{ cm}^{-1}$ após a adsorção de Cr (VI) mostra o envolvimento de grupos amina e hidroxila das células de levedura na interação. A absorção a $2882,1\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao alongamento característico C-H de grupos CH_2 em celulose (Zhang, Jung e Zhao, 2017). A banda em $1634,3\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à banda amida-I da ligação proteína-peptídeo da biomassa fúngica. A banda em $1421,3\text{ cm}^{-1}$ na biomassa descarregada resulta de vibrações simétricas C=O (COO^-) no aminoácido terminal da biomassa. O deslocamento de $1030,6\text{ cm}^{-1}$ para $1024,3\text{ cm}^{-1}$ é uma indicação da participação do grupo C-O do polissacarídeo no processo de bioadsorção. A presença de uma pequena banda a $888,05\text{ cm}^{-1}$ na biomassa tratada com Cr (VI) é uma região característica Cr=O do cromo.

Na Figura 6, são representadas as características de superfície na matriz de celulose imobilizada por levedura em (A), aparecimento de alguns aglomerados distintos após a adsorção de cromo em (B) e análise de energia dispersiva de raios X (EDAX) com aparecimento de cromo, confirmando sua adsorção no biofilme com os resultados de FTIR na Figura 5.

Os trabalhos de Basak, Bhunia & Dey, 2014 e Singh & Balomajumder., 2016 propuseram morfologias de materiais imobilizados e não imobilizados por micro-organismo representadas nas Figuras 7, 8.

A partir da Figura 7, pode-se constatar em (a) a micrografia da partícula de bagaço de cana de açúcar antes da imobilização da levedura *Candida tropicalis* PHB5, revela estrutura superficial porosa de células de talo de bagaço de cana de açúcar. Em (b) as células de levedura imobilizadas no talo de bagaço de cana de açúcar com firmeza e alta concentração de biomassa, indicadas por setas pretas.

A análise de MEV na Figura 8 (a) levou a conclusão que a superfície da bactéria *Pseudomonas putida* (MTCC 1194) é porosa, áspera e heterogênea com ampla rede de grumos, indicando também elevada área superficial para a ligação de poluentes em sua superfície. Na Figura 8 (b), após imobilização da bactéria na superfície do bioadsorvente foi formado um filme de micro-organismos na superfície do carvão ativado de casca de coco. Na Figura 8 (c), a morfologia da superfície da

bactéria imobilizada foi alterada de áspera à lisa sem nenhum grumos após a bioadsorção e bioacumulação de fenol e cianeto. Isto mostrou que o fenol e o cianeto foram amplamente impregnados na superfície celular de *P. putida* (MTCC 1194).

EFEITO DO pH NA IMOBILIZAÇÃO DE MICRO-ORGANISMO

No processo de bioadsorção, o pH da solução do poluente afeta a adsorção do micro-organismo na superfície do material (De Oliveira *et al.*, 2017; Gao, Guo e Zhang, 2016; Brigante e Avena, 2016) e também a sua biorremediação por células livres e imobilizadas. A maioria das literaturas da Tabela 6, considerou que o pH da solução líquida é o parâmetro mais significativo.

Os estudos de Singh & Balomajumder (2016), Cristóvão *et al.*, (2011), Basak, Bhunia & Dey, (2014) e Sathvika *et al.*, (2015) realizaram testes de adsorção utilizando o pH como parâmetro (Chen *et al.*, 2014), conforme a Tabela 6.

No estudo de Singh & Balomajumder (2016), a solução de fenol e cianeto com pH igual a 7,2, foi o pH ótimo para a imobilização por adsorção e para o crescimento de bactérias *Pseudomonas putida* em carvão ativado de casca de coco. Nestas soluções, a porcentagem de biorremediação de fenol aumentou de 57,03% em células livres para 69,43% em células imobilizadas e para o cianeto de 75,8% em células livres para 86,80% em células imobilizadas.

No estudo de Cristóvão *et al.*, (2011), as soluções de corantes reativos RB5, RB114, RY14 ajustadas a pH igual a 7,5, foi o melhor pH para a adsorção de enzima lacase comercial em fibra de coco verde. Nestas soluções, aumentou também a degradação dos corantes por enzimas livres e imobilizadas em fibra de coco verde (Majeau, Brar & Tyagi, 2010). Os resultados foram 45, 49, 63% de remoção dos corantes RB5, RB114 e RY14 para lacase comercial livre e 90, 90, 80% de remoção dos corantes RB5, RB114 e RY14 para lacase comercial imobilizada.

No estudo de Basak, Bhunia & Dey, (2014), a solução de fenol com pH igual a 6,0, foi o ideal para imobilizar *Levedura Candida tropicalis* em bagaço de cana de açúcar. Nessa

solução, a porcentagem de degradação de fenol tanto por leveduras livres quanto por leveduras imobilizadas foi cerca de 99%.

A imobilização de levedura em celulose, no estudo de Sathvika *et al.*, (2015), foi máxima em solução de cromo com pH igual a 2,5. Nessa solução, a porcentagem de remoção de cromo na forma de HCrO_4^- foi de 95% em células imobilizadas e a porcentagem de remoção de cromo em células livres não foi determinada.

A imobilização dos micro-organismos em soluções ligeiramente básicas acontece por quimissorção (Fan *et al.*, 2017), isto é, formação de ligação covalente e/ou ligação de hidrogênio entre o micro-organismo e a superfície do material (HU *et al.*, 2017). Por outro lado, em soluções ácidas, onde a concentração de íons H^+ é elevada, os íons hidroxila (OH^-) 2, 4 e 6 do material estruturado lignocelulósico e da quitosana ficará protonado (OH^{+1}), garantindo a imobilização por fisissorção (Santra e Sarkar, 2016) ou seja, adsorção por atração eletrostática entre a superfície do material protonado e a carga negativa do micro-organismo (Kurade *et al.*, 2016; Dos Santos *et al.*, 2017).

Deng *et al.*, (2016) e Cao *et al.*, (2016), não determinaram o pH ótimo para imobilização dos micro-organismos estudados.

CONCLUSÕES

Os estudos das literaturas mostraram que houve um aumento na produção e derramamento de fármacos provenientes da indústria farmacêutica, disruptores endócrinos, óleo diesel, compostos clorados e nitro fenóis, e seus derivados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, corantes orgânicos têxteis, pesticidas e metais pesados (poluentes emergenciais) em corpos hídricos, solos, aquíferos subterrâneos.

Praticamente todos os materiais estruturados utilizados como transporte para a biorremediação são resíduos naturais, não-tóxicos, de baixo custo, facilmente disponíveis na natureza.

As caracterizações de materiais por MEV e TEM com EDS ou EDAX, DRX e FTIR nos mostram que boa parte dos materiais estruturados com elevada área superficial, superfície porosa e áspera, cristalino e com

grupos funcionais hidroxila (OH^-) imobilizam por adsorção micro-organismos que crescem formando um biofilme na superfície do material.

Os resultados mostraram que o processo de biorremediação de poluentes é mais eficaz quando se utiliza um material transportador de micro-organismos e também quando se ajusta a solução do poluente ao pH ótimo para a adsorção que foi encontrado no estudo com vários valores de pH.

REFERÊNCIAS:

1. Alvarez, A., Saeza, M. J., Costa, D. S. J., Colina, L. V., Fuentes, S. M., Cuozzo, A. S., Benimeli, S. C., Polti, A. M., & Amoroso, J. M. (2017). Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*, **2017**, 166, 41-62.
2. Ali, I., Asim, M., & Khan, A. T (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, **2012**, 113, 170-183.
3. Alneyadi, H. A., & Ashra, S. S. Differential enzymatic degradation of thiazole pollutants by two different peroxidases – A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 303, 529-538.
4. Angelim, L. A., Costa, P. S., Farias, S. C. B., Aquino, F. L., & Melo, M. M. V. An innovative bioremediation strategy using a bacterial consortium entrapped in chitosan beads. *Journal of Environmental Management*, **2013**, 127, 10-17.
5. Avio, G. C., Gorbi, S., & Regoli, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*, 2016.
6. Basak, B., Bhunia, B., & Dey, A. Studies on the potential use of sugarcane bagasse as carrier matrix for immobilization of *Candida tropicalis* PHB5 for phenol biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 93, 107-117.
7. Battaglin, W., Drewes, J., Bruce, B., & McHugh, M. Introduction: contaminants of emerging concern in the environment. *Water Resources Impact*, **2007**, 9.
8. Banerjee, A. Roy, A., Dutta, S., Mondal, S. Bioremediation of hydrocarbon – a review. *International Journal of Advanced Research*, **2016**, 4, 1303-1313.
9. Bell, Y. K., Wells, M. J. M., Traexler, A. K., Pellegrin, M., Morse, A., Bandy, J. Emerging Pollutants. *Water Environment Research*, **2011**, 83, 1-79.
10. Bento, M. F., Camargo, O. A. F.; Okeke, B; Frankenberger-Júnior, T. W. Bioremediation of

- soil contaminated by diesel oil. *Brazilian Journal of Microbiology*, **2003**, 34, 65-68.
11. Bezza, A. F., Beukes, M., Chirwa, N. M. E. Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation. *Process Biochemistry*, **2015**, 50, 1911-1922.
 12. Biswas, B., Sarkar, B., McClure, S & Naidu, R. Modified osmium tracer technique enables precise microscopic delineation of hydrocarbon-degrading bacteria in clay aggregates. *Environmental Technology & Innovation*, **2017**, 7, 12-20.
 13. Berezina, N., Yada, B., & Lefebvre, R. From organic pollutants to bioplastics: insights into the bioremediation of aromatic compounds by *Cupriavidus necator*. *New Biotechnology*, **2015**, 32, 47-53.
 14. Boraha, D., & Yadav, S. N. R. Bioremediation of petroleum based contaminants with biosurfactant produced by a newly isolated petroleum oil degrading bacterial strain. *Egyptian Journal of Petroleum*, **2016**.
 15. Brigante, M & Avena, M. Biotemplated synthesis of mesoporous silica for doxycycline removal. Effect of pH, temperature, ionic strength and Ca^{2+} concentration on the adsorption behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 225, 534-542.
 16. Cao, W., Wang, Y., Sun, L., Jiang, J., & Zhang, Y. Removal of nitrogenous compounds from polluted river water by floating constructed wetlands using rice straw and ceramsite as substrates under low temperature conditions. *Ecological Engineering*, **2016**, 88, 77-81.
 17. Cahana, R., Steina, M., Anker, Y., Langzamb, Y., & Nitzan, Y. Innovative utilization of coal bottom ash for bioremediation of toxic organic pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2013**, 85, 421-428.
 18. Cahan, R., Stein, M., Anker, Y., Langzam, Y., & Nitzan, Y. Innovative utilization of coal bottom ash for bioremediation of toxic organic pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2013**, 85, 421-428.
 19. Costa, B. Z., Rodrigues, D. V., De Oliveira, M. V., Ottoboni, M. M. L., & Marsaioli, J. A. Enzymatic potential of heterotrophic bacteria from a neutral copper mine drainage. *Brazilian Journal of Microbiology*, **2016**, 47, 846-852.
 20. Caliari, P. I., Márcio H.P. Barbosa, P. H. M., Ferreira, O. S., Teófilo, F. R. Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 158, 20-28.
 21. Costa, F & Tavares, T. Biosorption of nickel and cadmium in the presence of diethylketone by a *Streptococcus equisimilis* biofilm supported on vermiculite. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2016**, 115, 119-132.
 22. Chaukura, N., Gwenzi, W., Tavengwa, N., & Manyuchi, M. M. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. *Environmental Development*, **2016**, 19, 84-89.
 23. Chen, J., Shu, C., Wang, N., Feng, J., Ma, H., & Yan, W. Adsorbent synthesis of polypyrrole/ TiO_2 for effective fluoride removal from aqueous solution for drinking water purification: Adsorbent characterization and adsorption mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 495, 44-52.
 24. Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., Zhang, J. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, **2015**, 33, 745-755.
 25. Cristóvão, O. R., Tavares, M. P. A., Brígida, I. A., Loureiro, M. J., Boaventura, R. A. R., Macedo, A. E., & Coelho, Z. A. M. (2011). Immobilization of commercial laccase onto green coconut fiber by adsorption and its application for reactive textile dyes degradation. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2011**, 72, 6-12.
 26. De Oliveira, T., Guégan, R., Thiebault, T., Le Milbeau, C., Muller, F., Teixeira, V., Giovanela, M., & Boussafir, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, **2017**, 323, 558-566.
 27. Deng, F., Liao, C., Yang, C. Guo, C., & Dang, Z. Enhanced biodegradation of pyrene by immobilized bacteria on modified biomass materials. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2016**, 110, 46-52.
 28. Dos Santos, M. M. R., Gonçalves, L. G. R., Constantino, L. R. V., Santilli, V. C., Borges, D. P., Jairo Trontoa., & Pinto, G. F. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. *Applied Clay Science*, **2017**, 140, 132-139.
 29. Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., & Morvan, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, **2011**, 275, 74-81.
 30. Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., & Xuede, Li. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering, **2017**, 5, 601-611.
31. Fernández-Cruz, T., Martínez-Carballo, E., & Gándara, J. Perspective on pre- and post-natal agro-food exposure to persistent organic pollutants and their effects on quality of life. *Environment International*, **2017**, 100, 79-101.
 32. Ferreira, L., Rosales, E., Danko, S. A., M., Sanromán, A., & Pazos, M. M. *Bacillus thuringiensis* a promising bacterium for degrading emerging pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, **2016**, 101, 19-26.
 33. Gao, Y., Guo, Y., & Zhang, H. Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 302, 105-113.
 34. Glassmeyer, T. S. The cycle of emerging contaminants. *Water Resources Impact*. 2007, 9, 5-7.
 35. Gavrilescu, M., Demnerova, K., Aamand, J., Agathos, J., & Fava, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, **2015**, 32, 147-156.
 36. Gomis, J., Prevot, B. A., Montoneri, E., González, C. M., Amat, M. A., Mártire, O. D., Arquesa, A., Carlos, L. Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 235, 236-243.
 37. Hatzikioseyian, A. Principles of bioremediation processes. *Trends in Bioremediation and Phytoremediation*, **2010**, 23-54.
 38. Henríquez-Hernández, A. L., Montero, D., Camacho, M., Ginés, R., Bordón, R. B., D., L., Valerón, F. P., Almeida-González, M., Zumbado, M., Haroun, R., Luzardo, P. O. Comparative analysis of selected semi-persistent and emerging pollutants in wild-caught fish and aquaculture associated fish using Bogue (*Boops boops*) as sentinel species, **2017**, 581-582, 199-208.
 39. Hong, Y. e Gu, D. J. Bacterial anaerobic respiration and electron transfer relevant to the biotransformation of pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2009**, 63, 973-980.
 40. Hu, B., Hu, Q., Xu, D., & Chen, C. (2017). Macroscopic and microscopic investigation on adsorption of Sr (II) on sericite. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, 225, 563-568.
 41. Ji, C., Xu, P., Wang, S., Feng, Y., Su, T., Yu, M., & Cong, X. Reducing HC emissions from a gasoline engine at the starting conditions through activated carbon adsorption. *Applied Thermal Engineering*, **2017**, 112, 124-132.
 42. Jiang, J. Q. The Role of Ferrate(VI) in the Remediation of Emerging Micro Pollutants. *Procedia Environmental Sciences*, **2013**, 18, 418-426.
 43. Kurade, B. M., Kim, R.J., Govindwar, P. S., & Jeona, H. B. Insights into microalgae mediated biodegradation of diazinon by *Chlorella vulgaris*: Microalgal tolerance to xenobiotic pollutants and metabolism. *Algal Research*, **2016**, 20, 126-134.
 44. Li, C., Wang, S., Du, X., Cheng, X., Fu, M., Hou, N., & Li, D. Immobilization of iron- and manganese-oxidizing bacteria with a biofilm-forming bacterium for the effective removal of iron and manganese from groundwater. *Bioresource Technology*, **2016**, 220, 76-84.
 45. Lin, M., Liu, Y., Chen, W., Wang, H., & Hu, X. Use of bacteria-immobilized cotton fibers to absorb and degrade crude oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 88, 8-12.
 46. Lee, Y. C., Shin, H. J., Ahn, Y., Shind, M. C., Lee, M., & Yang, W. J. Biodegradation of diesel by mixed bacteria immobilized onto a hybrid support of peat moss and additives: A batch experiment. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 183, 940-944.
 47. López-Doval, C. J., Montagner, C. C., Albuquerque, A. F., Moschini-Carlose, V., Umbuzeiro, G., Pompêo, M. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment, **2017**, 575, 1307-1324.
 48. Mailler, R., Gasperia, J. Coquet, Y., Buleté, A., Vulliet, E., Deshayes, S., Zedek, S., Mirande-Breta, C., Eudes, V., Bressye, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. **2016**, 542, 983-996.
 49. Majeau, J. A., Brar, K. S., Tyagi, & D. R. Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants. *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 2331-2350.
 50. Malik, A. Bioremediation. *Environmental microbiology*, **2006**.
 51. Martín-González, A. Silvia Díaz, S., Sara Borniquel, S., Gallego, A., Juan Carlos Gutiérrez, C. J. Cytotoxicity and bioaccumulation of heavy metals by ciliated protozoa isolated from urban wastewater treatment plants. *Research in Microbiology*, **2006**, 157, 108-118.
 52. Mäki-Arvela, P., Anugwoma, I., Virtanen, P., Sjöholm, R., & Mikkola, P. J. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic. *Industrial Crops and Products*, **2010**, 32, 175-201.
 53. Maszenana, M. A., Liu, Y., Ng, J. W. Bioremediation of wastewaters with

- recalcitrant organic compounds and metals by aerobic granules. *Biotechnology Advances*, **2011**, 29, 111-123.
54. Matsubara, M., Lynch, M. J., De Leij, M. A. A. F. A simple screening procedure for selecting fungi with potential for use in the bioremediation of contaminated land. *Enzyme and Microbial Technology*, **2006**, 39, 1365-1372.
 55. Mills, G e Gravell, A. Active and Passive Sampling for Pollutants of Emerging Concern. *Natural Resource Wales*, **2015**.
 56. Mututuvvari, M. T., & Tran, D. C. Synergistic adsorption of heavy metal ions and organic pollutants by supramolecular polysaccharide composite materials from cellulose, chitosan and crown ether. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, 264, 449-459.
 57. Nurchia, M. V., Crespo-Alonso, M., Pilo, I. M., Spano, N., Sanna, G., Toniolo, R. Sorption of ofloxacin and chrysoidine by grape stalk. A representative case of biomass removal of emerging pollutants from wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. **2015**, 1-7.
 58. Odukkathil, G & Vasudevan, N. Residues of endosulfan in surface and subsurface agricultural soil and its bioremediation. *Journal of Environmental Management*, **2016**, 165, 72-80.
 59. Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants adsorption. *Chemosphere*, **2015**, 119, 124-130.
 60. Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S., Gallegos-Suarez, E., Guerrero-Ruiz, A. Rodríguez-Ramos, I. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemosphere*, **2015**, 136, 174-180.
 61. Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2003**, 22, 685- 696.
 62. Prasad, M. N. V. A State-of-the-Art report on Bioremediation, its Applications to Contaminated Sites in India. Ministry of Environment & Forests, **2011**.
 63. Priya, M., Gurung, N., Mukherjee, K., & Bose, S. Microalgae in Removal of Heavy Metal and Organic Pollutants from Soil. *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, **2014**, 519-537.
 64. Qian, L., Zhang, W., Yan, J., Han, L., Gao, W., Liu, R., & Chen, M. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, **2016**, 206, 217-224.
 65. Rajapaksha, U, A., Chen, S. S., Tsang, W. C. D., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, S. N., & Ok, S. Y. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, **2016**, 148, 276-291.
 66. Ramírez, M. E., Camacho, V. J., Rodrigo, R. A. M., Cañizares, C. P. Feasibility of electrokinetic oxygen supply for soil bioremediation purposes. *Chemosphere*, **2014**, 117, 382-387.
 67. Richarda, B., Quilès, F., Carteret, C., & Brendel, O. Infrared spectroscopy and multivariate analysis to appraise α -cellulose extracted from wood for stable carbon isotope measurements. *Chemical Geology*, **2014**, 381, 168-179.
 68. Rodríguez-Rodríguez, E. C., Lucas, D., Barón, E., Gago-Ferreroc, P., Molins-Delgado, D., Rodríguez-Mozaz, S., Eljarrat, E., Díaz-Cruz, S. M., Barceló, D., Caminal, G., Vicent, T. Re-inoculation strategies enhance the degradation of emerging pollutants in fungal bioaugmentation of sewage sludge. *Bioresource Technology*, **2014**, 168, 180-189.
 69. Rockne, J. K. e Reddy, R. K. BIOREMEDIATION OF CONTAMINATED SITES. **2003**, 1-22.
 70. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47/>>. acesso em: 09 de fev.2017.
 71. Saqi, S, N, A., Waseem, A., Khan, F. A., Mahmood, Q., Khan, A., Habib, A., & Khan, R. A. Arsenic bioremediation by low cost materials derived from Blue Pine (*Pinus wallichiana*) and Walnut (*Juglans regia*). *Ecological Engineering*, **2013**, 51, 88-94.
 72. Samantaray, D., Mohapatra, S., Mishra, B. B. 14 – Microbial Bioremediation of Industrial Effluents. *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, **2014**, 325-339.
 73. Santini, C. T., Kerr, L. J., Warren, A. L. Microbially-driven strategies for bioremediation of bauxite residue. *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, 293, 131-157.
 74. Santaefemia, S., Torres, E., Mera, R., & Abalde, J. Bioremediation of oxytetracycline in seawater by living and dead biomass of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 320, 315-325.
 75. Sathvika, T., Manasi, Rajesh. V., & Rajesh, N. Microwave assisted immobilization of yeast in cellulose biopolymer as a green adsorbent for the sequestration of chromium. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 279, 38-46.
 76. Santra, D & Sarkar, M. Optimization of process variables and mechanism of arsenic (V) adsorption onto cellulose nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 224, 290-302.
 77. Silva, F. E. C., Monteiro, P. D. R., Sousa, K. S., & Airolidi, C. Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation on the biopolymer

- chitosan in a solvent-free reaction for use in lead and cadmium removal. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2011**, 106, 369-373.
78. Singh, N., & Balomajumder, C. Simultaneous biosorption and bioaccumulation of phenol and cyanide using coconut shell activated carbon immobilized *Pseudomonas putida* (MTCC 1194). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, 4, 1604-1614.
 79. Singh, R., Singh, P., Sharma, R. Microorganism as a tool of bioremediation technology for cleaning environment: A review. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, **2014**, 4, 1-6.
 80. Thomaidis, S. N., Asimakopoulos, G. A., Bletsou, A. A. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global Nest*, **2012**, 14, 72-79.
 81. Tuomela, M e Hatakka, A. 6.16 – Oxidative Fungal Enzymes for Bioremediation. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, **2011**, 6, 183-196.
 82. Vidali, M. Bioremediation. An overview. *Pure Appl. Chem*, **2001**, 73, 1163-1172.
 83. Vinha-Freitas, I. C., Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir, *Agropecuaria tecnica*, 2010,154,153-163.
 84. Yaghma, S. M., & Baghbaderani, A. H. Thermodynamics modeling of cohesive energy of metallic nano-structured materials. *Materials & Design*, **2017**, 114, 521-530.
 85. Wang, X., Zhang, D., Pan, X., Lee, D. J., Al-Misned, A. F., Mortuza, G. M., Gadd, M. G. Aerobic and anaerobic biosynthesis of nano-selenium for remediation of mercury contaminated soil. *Chemosphere*, **2017**, 266-273.
 86. Wu, X., Hui, S. K., Lee, S. K., W. Chen, R. Z., Hwang, H. D., Cho, R. Y., & Son, Y. G. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 180, 91- 98.
 87. Yadava, B., Ch, S., Mathur, S., Adamowsk, J. Estimation of in-situ bioremediation system cost using a hybrid Extreme Learning Machine (ELM)-particle swarm optimization approach. *Journal of Hydrology*, **2016**, 543, 373-385.
 88. Yusa, V., Ye, X., Calafat, M. A. Methods for the determination of biomarkers of exposure to emerging pollutants in human specimens, **2012**, 38, 129-142.
 89. Zhang, H., Tang, J., Wang, L., Liu, J., Gurav, G., R & Sun, K. A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar. *Journal of Environmental Sciences*, **2016**, 47, 7-13.
 90. Zhang, H., Jung, J., & Zhao, Y. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals films incorporated with essential oil loaded β -chitosan beads. *Food Hydrocolloids*, **2017**, 69, 164-172.
 91. Zhong, L., Truex, J. M., Kananizadeh, N., Li, Y., Lea, S. A., & Yan, X. Delivery of vegetable oil suspensions in a shear thinning fluid for enhanced bioremediation. *Journal of*
 92. *Contaminant Hydrology*, **2015**, 175 -176, 17 - 25.
 93. Zhou, K., Qi, Z., Zha, B., Lu, S., Wang, H., Liu J., & Yan, H. The influence of crystallinity on the electrochromic properties and durability of NiO thin films. *Surfaces and Interfaces*, **2017**, 6, 91-97.

Tabela1 - Representação dos possíveis tipos de mecanismos de biorremediação, seus respectivos doadores e receptores de elétrons e o produto formado.

Mecanismo	Doador de elétron	Receptor elétron	de	Produto
Respiração aeróbica	Composto orgânico	Oxigênio		CO ₂ , H ₂ O
Respiração anaeróbica	Composto orgânico	NO ₃ , SO ₄ , Fe ³⁺ , Mn ⁴⁺ , CO ₂		N ₂ , H ₂ S, Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , CH ₄ ,
Fermentação	Composto orgânico	Composto orgânico		Ácidos orgânicos, álcoois, H ₂ e CO ₂

Fonte: adaptado Rockne e Reddy, 2003.

Tabela 2 - Materiais estruturados, micro-organismos imobilizados e poluentes emergenciais.

Materiais estruturados	Micro-organismo imobilizados	Poluentes emergenciais	Referências
Carvão ativado de casca de coco	Bactéria <i>Pseudomonas putida</i>	Fenol e cianeto	Singh & Balomajumder, 2016.
Fibra de coco verde	Enzima lacase comercial	Corantes (RB5), (RB114), (RY15).	Cristóvão <i>et al.</i> , 2011.
Pó de casca de amendoim modificada e não modificada	<i>Mycobacterium gilvum</i>	Pireno	Deng <i>et al.</i> , 2016.
Palha de arroz	Vegetais macrófitas aquáticas	Compostos nitrogenados	Cao <i>et al.</i> , 2016.
Celulose	Levedura	Cromo	Sathvika <i>et al.</i> , 2015.

Tabela 3: Materiais estruturados, micro-organismo imobilizados e suas respectivas técnicas de caracterização.

Materiais estruturados	Micro-organismo imobilizados	Técnicas de caracterização	Referências
Carvão ativado de casca de coco	Bactéria <i>Pseudomonas putida</i>	MEV	Singh; Balomajumder, 2016.
Fibra de coco verde	Enzima lacase comercial	ND	Cristóvão et al, 2011.
Pó de casca de amendoim modificada e não modificada	<i>Mycobacterium gilvum</i>	MEV FTIR DRX	Deng et al., 2016.
Palha de arroz	Vegetais macrófitas aquáticas	ND	Cao et al, 2016.
Celulose	Levedura	MEV FTIR	Sathvika et al, 2015.
Bagaço de cana de açúcar	<i>Levedura Cândida tropicalis</i>	MEV	Basak, Bhunia & Dey, 2014.
ND: não determinado			

Tabela 4. Números de onda e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1625	Absorção dos grupos O–H e C–O
1550	Absorção do grupo C=O
1385	Absorção do grupo C–H
1030	Alongamento C-O
750	=C–H do anel aromático da celulose

Tabela 5: Números de onda e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3326,4	Absorção dos grupos NH e vibrações OH da célula de levedura e celulose
2882,1	Alongamento C-H de grupos CH ₂ em celulose
1634,3	Banda amida da ligação proteína-peptídeo da biomassa fúngica.
1421,3	Vibrações simétricas C=O (COO-) no aminoácido terminal da levedura
1030,6	Alongamento do grupo C-O da celulose
888,05	Ligação Cr=O

Tabela 6: Material estruturado, micro-organismo, porcentagem de biorremediação do poluente por micro-organismo livres (BPML), porcentagem de biorremediação do poluente por micro-organismo imobilizado em materiais (BPMIM), pH ideal.

Material estruturado	Micro-organismos	% (BPML)	% (BPMIM)	pH	Referências
Carvão ativado de casca de coco	Bactéria <i>Pseudomonas putida</i>	Fenol 57,03 % e cianeto 75,8%	Fenol 69,43% Cianeto 86,80%	7,2	Singh & Balomajumd er, 2016.
Fibra de coco verde	Enzima lacase comercial	45% (RB5), 49% (RB114) e 63% (RY15).	90% (RB5), 90% (RB114) e 80% (RY15).	7,5	Cristóvão et al., 2011.
Pó de casca de amendoim modificada e não modificada	<i>Mycobacteriu m gilvum</i>	ND	ND	ND	Deng et al., 2016.
Palha de arroz	Vegetais macrófitas aquáticas	ND	ND	ND	Cao et al., 2016.
Celulose	Levedura	ND	95% de cromo	2,5	Sathvika et al., 2015
Bagaço de cana de açúcar	<i>Levedura Cândida tropicalis</i>	99,9%	99,7% de fenol	6	Basak, Bhunia & Dey, 2014.

ND: não determinado

Figura 1. Representação das estruturas dos materiais estruturados (a) argila lamelar 1:1 e 2:1, (b) quitosana (c) celulose e (d) lignina.

Fonte: autoria própria

Figura 2: Padrões de DRX (a) do PSP e M-PSP.
Fonte: Deng et al., 2016.

Figura 3: Espectros FTIR (b) de pó de casca de amendoim e pó de casca de amendoim modificado.
Fonte: Deng et al., 2016.

Figura 4: (MEV) de: pó de casca de amendoim (PSP) (a); pó de casca de amendoim modificada (M-PSP) (b); E imobilização de *Micobactérias gilyum* CP13 em pó de casca de amendoim modificado (c). **Fonte:** Deng et al., (2016).

Figura 5: Espectro FTIR de levedura imobilizada em celulose e após adsorção de cromo.

Fonte: Sathvika et al., 2015.

Figura 6: *Imagens MEV de biofilme celulose-levedura (A) após adsorção de cromo (B) e EDAX (C) após adsorção de cromo.*

Fonte: Sathvika *et al.*, 2015.

Figura 7: *a) Micrografia eletrônica de varredura do bagaço de cana-de-açúcar; (b) células Candida tropicalis PHB5 imobilizadas (indicadas com setas pretas) que foram incorporadas na matriz de bagaço de cana-de-açúcar.*

Fonte: Basak, Bhunia e Dey, 2014.

FIGURA 8: (a) imagem MEV de *Pseudomonas putida* (MTCC 1194). (b) imagem MEV após imobilização de *Pseudomonas putida* (MTCC 1194) em carvão ativado de casca de coco. (c) imagem MEV após bioadsorção e bioacumulação de fenol e cianeto.

Fonte: Singh e Balomajumder, 2016.