



Universidade Federal do Amapá
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais



OTÁVIO DE OLIVEIRA NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS UTILIZANDO MICROALGA NÃO-VIVAS**

MACAPÁ - AP

2019

OTÁVIO DE OLIVEIRA NASCIMENTO

ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS
UTILIZANDO MICROALGA NÃO-VIVAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade Federal do Amapá, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Alexandro Cezar Florentino

Co-Orientador: Dr. Antônio Ferreira de Oliveira

MACAPÁ - AP

2019

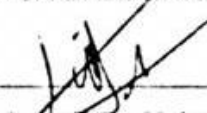
OTÁVIO DE OLIVEIRA NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS
UTILIZANDO MICROALGA NÃO-VIVAS**

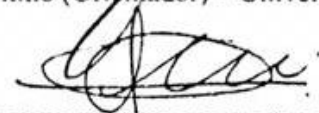
Dissertação apresentada ao Programa de
Pos-Graduação em Ciências Ambientais
(PPGCA) da Universidade Federal do
Amapá, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em
Ciências Ambientais.

Aprovada em 24 de Set de 2019.

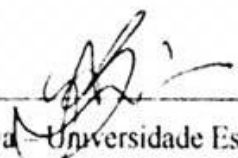
BANCA EXAMINADORA




Dr. Alexandro Cezar Florentino (Orientador) – Universidade Federal do Amapá (UNIFAP)



Dr. Irlon Maciel Ferreira- Universidade Federal do Amapá (UNIFAP)



Dr. Gabriel Araújo da Silva – Universidade Estadual do Amapá (UEAP)



Dr. Tiago Marcolino de Souza – Universidade Estadual do Amapá (UEAP)

Dedico a minha família e em especial a
minha parceira e mãe do meu futuro
filho(a) que está a caminho.

AGRADECIMENTOS

Ao grande arquiteto do Universo pela possibilidade permitida de chegar até aqui e poder contribuir nem que seja um pouco com o desenvolvimento da ciência e melhoria deste mundo.

Á minha família por estarem sempre ao meu lado, seja em momentos de felicidade como em momentos de necessidade.

Ao meu orientador Alexandro Florentino por todo apoio e contribuição ao longo de todo esse tempo, ora com discussões e ideias a respeito do projeto, ora com momentos de descontração e amizade. O mestrado me trouxe um orientador e a vida me trouxe um amigo.

Ao meu co-orientador Antony por todos os conselhos e conversas empolgantes sobre a ciência, o projeto desenvolvido e possibilidades de futuro.

Á todos da minha turma do PPGCA pelos momentos de amizade, descontração, debates acalorados e ensinamentos. Além do respeito e preocupação que tivemos entre todos nós, para que todos pudéssemos chegar até o fim.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais pela oportunidade concedida para que eu pudesse galgar mais um degrau na minha vida profissional e acadêmica, e em especial aos professores do colegiado pelo conhecimento transmitido e auxílio sempre que necessário.

Aos Laboratório de Absorção Atômica e Bioprospecção (LAAB), Laboratório de Biocatalise em Química Orgânica (LAB Biorg) e Bioprospecção, Laboratório de Bioprospecção de Cultivo de Algas (LABCAL) e o Laboratório de Pesquisa em Fármacos (LabFarmacos) por todo apoio dado para que esse projeto pudesse ser executado e concluído.

Á todos os amigos que contribuíram para que esse projeto pudesse ser realizado e fosse concluído, entre eles as bolsistas Isabelle Lacerda e Raquellyne Machado, os técnicos de laboratório Adriana Maciel, Francinaldo Braga e José Filho, aos mestrandos Abthyllane Amaral, Claudécilia Figueira, Charles Barros, Carly Alves, Joel Nascimento, Máiria Lopes e Renata Seixas, e as professoras Lucilene Finoto e Silvia Faustino.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

PREFÁCIO

Esta dissertação foi dividida seguindo o formato proposto pelo Programa de Ciências Ambientais da Universidade Federal do Amapá. O primeiro capítulo é baseado a introdução geral sobre o assunto abordado e a proposta desse projeto. O segundo capítulo é o resultado do projeto na forma do artigo que foi submetido ao periódico *Ecotoxicology* (Qualis A2), intitulado “**Adsorption of inorganic contaminants using biomass of *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina maxima* algae**”.

RESUMO

NASCIMENTO, O. O. ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO MICROALGA NÃO-VIVAS. Dissertação – Departamento de Meio Ambiente e Desenvolvimento, Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2018.

Este projeto visou analisar a capacidade da biomassa em pó das microalgas das espécies *Chlorella pyrenoidosa* e *Spirulina maxima* em biorremediar efluentes industriais contaminados por Cd, Fe e Pb por meio de processo de adsorção. De forma geral as pesquisas envolvendo microalgas em processos de biorremediação foca-se em microalgas vivas e não-vivas, porém é notável a capacidade de microalgas não-vivas em processos de biorremediação por adsorção, seja pela alta tolerância a variados metais pesados como As, Hg, Zn, Cu, e Co, seja pela facilidade de armazenamento e viabilidade econômica, além de que a microalga não-viva não possui a capacidade de metabolizar o contaminante e assim evitando que o metal pesado biotransforme-se em uma forma menos tóxica porém biodisponível no meio ambiente. A biomassa algal foi obtida comercialmente e tinha como finalidade a suplementação alimentar. Nos experimentos realizados em batelada, foram testadas três variações de concentrações diferentes (1X, 10X e 40X) para cada um dos três contaminantes investigados, em três pHs diferentes (pH 3, pH 6, pH 9), com as duas espécies analisadas e as amostras de controle. Os experimentos foram conduzidos utilizando-se 2 mg/L^{-1} de biomassa em pó das microalgas estudadas individualmente para cada amostra. Os experimentos foram realizados em triplicata com a temperatura sendo mantida constante em $27 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Os experimentos demonstraram que efluentes industriais contaminados por Cd podem ser tratados com o pó da biomassa da microalga *C. pyrenoidosa*, porém somente em meio acidificado e nas concentrações equivalentes a 1X e 40X. Como resultado tem-se o entendimento da influência do pH nos contaminantes inorgânicos independente da concentração, seja solubilizando os íons metálicos ou precipitando-os. Esse fenômeno ocorreu com o Fe e o Pb, por isso os tratamentos não foram eficientes. Ressalta-se que mais investigações com outras variáveis como temperatura, força iônica e variação da quantidade do material adsorvente ainda devem ser realizadas.

Palavras-chave: Ecotoxicologia Aquática, Biorremediação, Metais Pesados.

ABSTRACT

NASCIMENTO, O. O. **ADSORPTION OF INORGANIC CONTAMINANTS IN INDUSTRIAL EFFLUENTS USING NON-LIVING MICROALGA.** Master Thesis – Department of Environment and Development, Federal University of Amapá, Macapá, 2018.

This project aimed to analyze the biomass capacity of microalgae of the species *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina maxima* in bioremediation of industrial effluents contaminated by Cd, Fe and Pb by means of adsorption process. In general, research involving microalgae in bioremediation processes focuses on live and non-living microalgae, but it is remarkable the ability of non-living microalgae in adsorption bioremediation processes, either by high tolerance to various heavy metals such as As, Hg, Zn, Cu, and Co, is due to the ease of storage and economic viability, besides that the non-living microalga does not have the capacity to metabolize the contaminant and thus avoiding that the heavy metal biotransforms itself into a less toxic form bioavailable in the environment. The algal biomass was obtained commercially and had the purpose of food supplementation. In the batch experiments, three different concentrations (1X, 10X and 40X) were tested for each of the three contaminants at three different pHs (pH 3, pH 6, pH 9), with the two species analyzed and the control samples. The experiments were conducted using 2 mg / L⁻¹ of biomass powder of the microalgae studied individually for each sample. The experiments were performed in triplicate with the temperature being maintained constant at 27 ° C ± 1 ° C. The experiments showed that industrial effluents contaminated with Cd can be treated with the biomass powder of the *C. pyrenoidosa* microalga, but only in acidified medium and in concentrations equivalent to 1X and 40X. As a result, the influence of the pH on the inorganic contaminants, regardless of concentration, can be understood, either by solubilizing the metal ions or by precipitating them. This phenomenon occurred with Fe and Pb, so the treatments were not efficient. It should be emphasized that further investigations with other variables such as temperature, ionic strength and variation of the adsorbent material should still be performed.

Palavras-chave: Aquatic Ecotoxicology, Bioremediation, Heavy Metals.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Reação desencadeada por poluentes em um ecossistema aquático..... 18
- Figura 2. Espécie *Chlorella pyrenoidosa* através de um microscópio ótico em uma objetiva de 40x.. 35
- Figura 3. Espécie *Spirulina maxima* através de um microscópio ótico em uma objetiva de 40x. 36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Capacidade de remoção de metais pesados por microrganismos.....	31
Tabela 2. Mecanismos de tolerância e/ou resistência das microalgas.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata
As	Arsênio
Ca	Cálcio
CAT	Catalase
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
ERO	Espécie reativa de oxigênio
Fe	Ferro
FSH	Hormônios folículo estimulante
GPx	Glutaciona peroxidase
GSH	Glutaciona reduzida
GSSG	Glutaciona oxidada
GR	Glutaciona redutase
Hg	Mercúrio
Hg	Mercúrio
LH	Hormônio luteinizante
MeHg	Metilmercúrio
Mn	Manganês
Ni	Níquel
OMS	Organização Mundial de Saúde
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
Se	Selênio
SOD	Superóxido dismutase
U	Urânio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Metais Pesados	16
2.1.1 Cádmió	20
2.1.2 Ferro	23
2.1.3 Chumbo	25
2.2 TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE REMEDIAÇÃO X NOVAS TECNOLOGIAS REMEDIADORAS	27
2.3 BIORREMEDIAÇÃO	29
2.4 MICROALGAS E SEU POTENCIAL NA REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS	33
2.4.1 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> (CHICK, 1903)	35
2.4.2 <i>Spirulina maxima</i> (SETCHELL; GARDNER, 1917 apud GEITLER, 1932).....	36
2.5 MICROALGAS VIVAS X MICROALGAS NÃO-VIVAS	37
2.6 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR MICROALGAS	38
2.7 PH COMO PRINCIPAL FATOR ABIOTICO DE INFLUÊNCIA NA BIORREMEDIAÇÃO POR MICROALGAS NÃO-VIVAS	41
3 PROBLEMA	45
4 HIPÓTESE	46
5 OBJETIVOS	47
5.1 Objetivos gerais	47
5.2 Objetivos específicos	47
REFERÊNCIAS GERAIS	48
Capítulo 2: Adsorption of inorganic contaminants using biomass of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> and <i>Spirulina maxima</i> algae	68

1 INTRODUÇÃO GERAL

O aumento da população mundial tem como consequência a necessidade cada vez maior por recursos naturais, seja através da produção de bens de consumos duráveis como não duráveis. Atividades antrópicas como mineração, agricultura, assim como o descarte inadequado de resíduos tanto indústrias como como doméstico, acarreta a degradação de ecossistemas por uma variedade de contaminantes, entre eles os metais pesados (GUPTA; RASTOGI, 2008; SEVCIKOVA et al., 2011; SOARES; SOARES, 2012; KUMAR et al., 2015; AHMED; IQBAL; DHAMA, 2017; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018). A produção de inúmeros produtos para o desenvolvimento humano são dependentes dos metais pesados, como itens médicos, eletrônicos, construção civil e outros, entretanto o problema está no aumento do consumo por esses produtos e no descarte inadequado do mesmo, fazendo com que entre os mais variados ambientes com possibilidade de serem contaminados, a poluição de ambientes aquáticos uma das maiores preocupações mundiais (HONG et al., 2011).

Os contaminantes inorgânicos como por exemplo o arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), ferro (Fe), Níquel (Ni), chumbo (Pb) e o zinco (Zn), comumente conhecidos como metais pesados, atualmente são os principais responsáveis por uma série de danos ao meio ambiente e à vida humana (INTHORN, et al. 2002; HALA, et al., 2013; TORRES, et al., 2017). Embora estejam inclusos na categoria de poluentes ambientais persistentes e/ou emergentes pelo fato de não poderem ser destruídos ou degradados, eles possuem grande importância econômica e tecnologia (AHMED; IQBAL; DHAMA, 2017; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018).

Existem vários métodos de mitigar os danos causados por metais pesados, porém além de terem um custo elevado, exigem a utilização de produtos químicos que podem acarretar outros problemas ao meio ambiente (MONTEIRO; CASTRO; MALCATA, 2011). Com isso desenvolveu-se métodos biotecnológicos e entre eles a biorremediação, que somado ao custo reduzido, há possibilidade de recuperação dos contaminantes, que podem ser reutilizados pelas indústrias, além de evitar novos danos no meio ambiente (PEREIRA; FREITAS, 2012). Para que um ambiente possa ser biorremediado, ou seja, remoção de um determinado poluente ou redução da concentração desse poluente, é necessário que haver um processo de sorção, no qual há interação entre uma substância e um material sorvente, tanto na superfície (adsorção) ou no interior (absorção) desse

material (NASCIMENTO et al, 2014). No caso de material sorvente de origem orgânica, denomina-se bioissorção.

De uma forma geral, pode-se dizer que a bioissorção se dá através de duas vias: a primeira de adsorção, onde o contaminante se liga a membrana celular das microalgas, impedindo a microalga de metabolizar esse contaminante, reduzindo a capacidade desse contaminante se biodisponibilizar para o meio. Na segunda via, o contaminante é absorvido, ou seja, a microalga metaboliza esse contaminante, acumulando-o dentro da célula. O grande problema desse processo é que apesar da microalga transformar o contaminante em uma forma menos tóxica, o deixa biodisponível, assim outras espécies desse ecossistema possam sofrer efeitos diretos desse contaminante (DORR et al., 2014). Devido a essa capacidade biorremediadora e abundância, as microalgas são candidatos ideais na biorremediação de ambientes contaminados por metais pesados.

Por conta da sua capacidade de bioissorção, as microalgas atualmente são vistas como excelentes agente biológicos biorremediadores, por sua tolerância aos efeitos dos metais pesados, por ser ecologicamente mais seguro, economicamente viável, por sua abundância no meio ambiente e eficiência para remoção de íons metálicos tóxicos e outros poluentes perigosos de ambientes aquosos, (VYMAZAL, 1990; MALIK, 2004; BULGARIU; BULGARIU, 2017). Além disso, devido ao seu pequeno tamanho celular, as microalgas exibem uma grande relação superfície-volume, que a deixa disponível para contato com o ambiente circundante, e variados grupos funcionais existentes nas paredes celulares que podem facilmente interagir com cátions em solução (MONTEIRO; CASTRO; MALCATA, 2011).

Esse estudo objetivou analisar a capacidade de microalgas não-vivas das espécies *Chlorella pyrenoidosa* e *Spirulina maxima* em biorremediar efluentes industriais, adsorvendo Cd, Fe e Pb em diferentes concentrações e pHs. A pesquisa tem como diferencial a utilização de biomassa que utilizada como suplementação alimentar, ou seja, destinando uma nova finalidade para esse material. Portanto avaliar a capacidade de um material que possui uma cadeia produtiva consolidada e encontra-se disponível, acessível e que é ecologicamente correto, como forma de mitigar os problemas causados por efluentes industriais contendo metais pesados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Metais Pesados

Com o crescimento populacional e conseqüentemente o aumento da demanda por recursos naturais, teve-se como efeito o aumento dos problemas ambientais, como a contaminação do ar, solo e água. Entre os problemas ambientais mais agravantes na atualidade temos os impactos causados por contaminantes inorgânicos como Pb, Cd, Zn, Fe, selênio (Se), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e outros (GODT et al., 2006; WANGA; ZHANG; PAN, 2013; ABREU et al., 2014; TORRES et al., 2017).

Defini-se como contaminantes inorgânicos, os metais pesados, que são considerados tóxicos a saúde e ao meio ambiente de forma geral, como por exemplo o Pb, Cd, Hg, entre outros, e os elementos traços ou essenciais, que são considerados fundamentais para o funcionamento das atividades bioquímicas (SEVCIKOVA et al., 2011; SUBRAMANIYAM et al., 2016; TORRES et al., 2017). Porém de acordo com os autores supracitados, em grandes concentrações tornam-se tóxicos como por exemplo o Zn, Fe, Cu e outros.

Fontes de contaminantes inorgânicos como a exploração de combustíveis fósseis, mineração, fundição e descarte de resíduos, agricultura avançada, lixo doméstico e tráfego motorizado são algumas das atividades consideradas como fontes antropogênicas de poluição por contaminantes inorgânicos (SEVCIKOVA et al., 2011; GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2018). A poluição por Ni e Pb por exemplo podem ser gerados a partir da fabricação de placas de circuitos eletrônicos, já a poluição de Cd e o Cr se originam a partir da fabricação de pigmentos inorgânicos e refino de petróleo (PARIKH; MAZUMDER, 2015)

O exemplo mais conhecido e com os efeitos mais abrangentes da poluição por metais pesados ocorreu na década de 50 e 60 e perdura até os dias atuais na cidade de Minamata e em regiões vizinhas no Japão, onde a contaminação da vida marinha por metilmercúrio (MeHg) através do despejo inadequado de resíduos industriais, teve efeitos negativos na saúde da população através do consumo de peixes e frutos do mar contaminados, como por exemplos danos neurológicos, problemas congênitos, câncer e outros (TAKEUCHI et al, 1962; HARADA, 1995; AKITO et al, 2014; YORIFUJI et al., 2017).

Os ambientes aquáticos são os mais afetados pelos metais pesados, afetando organismos desse ecossistema. Como efeito dessa degradação temos a acumulação desses contaminantes no organismo de inúmeras espécies, como por exemplo, os peixes, crustáceos e outros (LUOMA; RAINBOW, 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014; DIEP, MAHADEVAN; YAKUNIN, 2018) (figura 1). A acumulação de substâncias químicas oriundas do próprio ambiente e que são absorvidas e retidas por organismos é denominado bioacumulação (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014; DIEP, MAHADEVAN; YAKUNIN, 2018). A bioacumulação está relacionada entre a maior quantidade de contaminantes absorvida pelo organismo vivo *versus* a eliminação dessas substâncias químicas, envolvendo processos de biotransformação, bem como hidrofobicidade da substância química e de fatores ambientais, físicos e biológicos (DORR et al., 2014).

De acordo Dorr et al. (2014), o processo de acumulação está relacionado à via de absorção da substância pelo organismo exposto, que pode ser oral (pelo consumo de alimentos contaminados), dérmica, respiratória e outros. Ainda segundo Zagatto e Bertolletti (2014), o processo de acumulação se dá por absorção direta, a partir do ambiente, ou por absorção indireta, através do alimentado contaminado.

Ressaltando-se que a especiação do contaminante inorgânico, solubilidade e complexação, são fatores importantes que influenciam em sua toxicidade no ambiente aquático, e a interação entre esses fatores pode alterar os efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos (JEZIERSKA; WITESKA, 2001; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014; DIEP, MAHADEVAN; YAKUNIN, 2018).

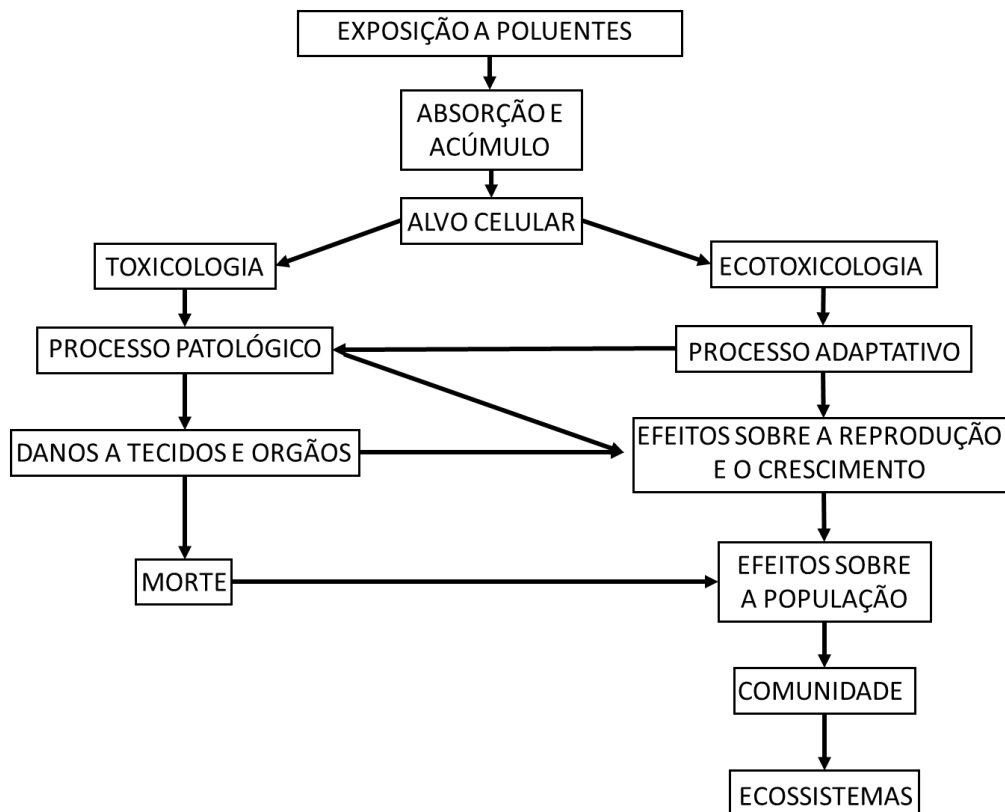


Figura 1. Reação desencadeada por poluentes em um ecossistema aquático.

Fonte: Adaptado de Dorr et al. (2014).

Ainda segundo Dorr et al. (2014), quando a bioacumulação ocorre de forma direta, ou seja, pelo ambiente que envolve os organismos, é também denominada bioconcentração. Como por exemplo, quando a água passa pelas brânquias dos peixes, os compostos nela dissolvidos podem ter maior afinidade ao organismo em questão do que à água, tendendo a se acumular nos tecidos. A via indireta ocorre por ingestão de alimento, fenômeno esse denominado biomagnificação.

A biomagnificação ocorre pelo acúmulo de contaminantes em diferentes níveis tróficos, ou seja, pela transferência do contaminante ao longo da cadeia alimentar (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014). Sendo assim, temos dois meios distintos, porém interligados entre si de contaminação de ecossistemas aquáticos, sendo o primeiro a bioacumulação que é o resultado da relação entre a quantidade de contaminantes absorvido e eliminado pelo organismo, e o segundo a biomagnificação que é a transferência de contaminantes pelos diferentes níveis da cadeia alimentar. De ambas as formas, a contaminação dos

ambientes aquáticos afeta não apenas o ecossistema local, mas de mesmo modo a saúde humana.

Uma estratégia utilizada pelas espécies aquáticas afetadas pela exposição aos contaminantes inorgânicos é a biotransformação. A biotransformação pode ser definida como a utilização de enzimas específicas presentes em espécies de algas, plantas, bactérias, fungos, vertebrados e outros, para a transformação desses contaminantes em compostos menos tóxicos e passível de degradação (DORR et al., 2014). Porém alguns desses metais pesados quando são biotransformados podem induzir o estresse oxidativo, produzindo espécies reativas de oxigênio (EROs), causando danos celulares, ou seja, criando um desequilíbrio entre a produção de EROs e enzimas antioxidantes (LIVINGSTONE, 2003; ANDREWS; SCHMIDT, 2007; NISHIDA, 2011).

De acordo com Sevcikova et al. (2011), a superóxido dismutase (SOD), a catalase (CAT), a glutathione peroxidase (GPx) e a glutathione reductase (GR) são as principais enzimas antioxidantes e indicadores importantes do estresse oxidativo. A glutathione reduzida (GSH) e o dissulfureto de glutathione oxidado (GSSG) desempenham um papel fundamental na defesa antioxidante não enzimática. Existem similarmente proteínas com atividade de desintoxicação que se ligam a contaminantes inorgânicos como ferritina, ceruloplasmina e metalotioneínas e possuem igualmente a função no metabolismo e na homeostase de elementos essenciais (KELLY et al., 1998; KULAKOVSKAYA, 2018).

O envolvimento de metais pesados em danos oxidativos ocorre de forma variada, produzindo radicais livres de duas maneiras: A primeira em que os contaminantes inorgânicos, como Fe, Cu e Cr, geram EROs através do ciclo redox. A segunda através de contaminantes inorgânicos sem potencial redox, como Hg, Ni, Pb e Cd, que prejudicam as defesas antioxidantes, especialmente aqueles que envolvem antioxidantes e enzimas contendo tiol (STOHS; BAGCHI, 1995; POLJŠAK; FINK, 2014).

Como já foi observado, a poluição aquática por contaminantes inorgânicos afetam os mais variados organismos desse ecossistema, causando efeitos negativos a partir dos primeiros níveis da cadeia trófica, alcançando o topo dessa cadeia através da biomagnificação (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014). Sendo assim, não somente a exposição dos seres humanos a atividades potencialmente poluidoras, mas por exemplo

o próprio consumo de peixes oriundos de ambientes contaminados igualmente acarreta riscos à saúde humana.

Os danos causados à saúde humana por contaminantes inorgânicos de uma maneira geral são variados. Song e Li (2015), analisaram neonatos, crianças e adultos expostos em uma cidade da China por Pb, Cd e Ni, e descobriram que esses contaminantes alteraram as taxas de crescimento, peso e comportamento, além da diminuição de habilidade de aprendizado nas crianças e o aumento das taxas de mortalidade e nascimentos prematuros em neonatos.

Já em adultos foi constatado alteração dos níveis hormonais sexuais como a testosterona, hormônios folículo estimulantes (FSH) e hormônios luteinizantes (LH). Outros autores tiveram conclusões similares como dificuldade de aprendizado e alterações comportamentais causadas por Pb, dano no fígado por Cu, danos nos pulmões por Cd, úlceras intestinais e gástricas, câncer e anemia por Cr, e irritação gástrica, depressão e problemas renais por Zn. (BABU; PARANDE; BASHA, 2007; BHUTTA; OMAR; YANG, 2011; CHAN; WONG, 2013; ESTEBAN-VASALLO et al., 2012; GRANT et al., 2013; BILAL et al, 2018).

2.1.1 Cádmio

Segundo Kabata-Pendias (2011) o Cd ocorre raramente na natureza de forma pura. Seus minerais comuns são sulfeto de cádmio, CdS; octavita, CdSe; e monteponite, CdO. O Cd está associado aos depósitos de minério de Zn e Pb, e seus minerais compostos são a esfalerita, a biotita e o carbonato de Zn em particular. O Cd e Zn possuem estruturas iônicas, eletronegatividades e propriedades químicas semelhantes, no entanto Cd tem uma afinidade mais forte para S do que Zn e, portanto, sua mobilidade em um ambiente ácido é maior que a de Zn (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2011).

Embora Cd tenha a mesma valência e o raio iônico semelhante ao Ca, não substitui o Ca em minerais. O Cd é considerado um dos metais mais tóxicos, exibindo efeitos adversos em todos os processos biológicos de humanos, animais e plantas. Este metal revela seu grande potencial adverso para afetar o meio ambiente e a qualidade dos alimentos.

Ainda segundo Kabata-Pendias (2011), o Cd é formado principalmente como um subproduto na mineração e refino de minérios Zn e portanto, seu fornecimento é mais dependente da produção de Zn do que na demanda de Cd, geralmente produzindo 3 kg

de Cd a cada uma tonelada de Zn. O Cd também é recuperado de materiais reciclados, como baterias Zn-Cd e o principal uso é o setor de produção de bateria Ni-Cd e Ag-Cd e agente anticorrosivo, além de ser utilizado como pigmentos (amarelo) e para revestimentos e estabilizadores de produtos plásticos como PVC, além de ser encontrado em fertilizantes (GODT et al., 2006; KABATA-PENDIAS, 2011).

A função biológica do Cd ainda é desconhecida e o que se sabe é que o Cd é altamente tóxico a saúde alterando os níveis de GSH e influencia o estado do tiol celular, gerando radicais livres indiretamente (SEVCIKOVA et al, 2011; DAVARI; RAHNEMAIE; HOMAEE, 2015), causando efeitos negativos nos rins em forma de cádmio-metalotioneína (GODT et al., 2006; PINTER; STILLMAN, 2015), sendo que a metalotioneína é responsável pelo controle das concentrações de elementos essenciais como Cu e Zn no fígado e nos rins, porém igualmente com o Cd que pode substituir esses elementos (WHO, 1996; PINTER; STILLMAN, 2015).

Kabata-Pendias (2011) afirma que os íons de Cd possuem forte afiliação aos grupos sulfidrila de vários compostos, entre eles a metalotioneína, corroborando com as afirmações anteriores. Além da metalotioneínas, o Cd do mesmo modo afeta enzimas antioxidantes, inibindo-as, especialmente SOD e CAT, além de ser capaz de deslocar Cu e Fe em várias proteínas, liberando esses metais para então participar da reação de Fenton, causando danos na membrana celular (GUPTA et al., 1991; BAGCHI et al, 1996; ERCAL; GURER-ORHAN; AYKIN-BURNS, 2001; ASAGBA; ERIYAMREMU, 2007; CHATER et al., 2009; IGIRI et al, 2018).

Frery et al. (1993), encontraram uma associação entre o Cd e o baixo peso de neonatos e abortos espontâneos. Similarmente Song e Li (2015) encontraram uma relação entre o tamanho e o comportamento de neonato expostos ao Cd. Os maiores efeitos do Cd para a saúde estão na inalação, o que resulta em danos direto ao pulmão, podendo causar desde falta de ar, até edemas pulmonares e destruição de mucosas como parte da pneumonia induzida por cádmio (BILAL et al., 2018). Efeitos menos agudo à exposição de Cd são encontrados nos ossos, porém sabe-se que na maioria dos órgãos o Cd está presente, mas tendo concentrações maiores nos rins e fígado, onde se acumula com o passar o tempo (WHO, 1996, BILAL et al., 2018).

O Cd é um elemento não essencial em seres fotossintetizantes, sendo adsorvido passivamente por esses organismos e sua toxicidade depende da sua concentração

(DAS; SAMANTARAY; ROUT, 1997; KOLA; WILKINSON, 2005; LIU et al, 2016). Os experimentos dos efeitos do Cd sobre a espécie de microalga *Chlorella pyrenoidosa*, realizado por Wang, Zhang e Pan (2013) destacaram o que já havia sido descoberto em pesquisas anteriores sobre a concentração de Cd e descobriu que seus efeitos são voltados para inibição ou inativação de muitas enzimas principalmente por sua ligação a grupo funcionais e assim afetando o crescimento, fotossíntese e/ou respiração celular da microalga, corroborando com outras pesquisas já realizadas (TUKAJ et al., 2007; BAS'CIK-REMISIEWICZ et al., 2009). De acordo com o trabalho de Liu et al. (2011) descobriu-se que em altas concentrações, o Cd afeta a motilidade de algumas microalgas.

Algumas pesquisas demonstraram o papel antagônico entre o Cd e o cálcio (Ca) ou magnésio (Mg), já que ambos os elementos têm a função conter efeitos tóxicos (PELLEGRINI et al., 1993; BAS'CIK-REMISIEWICZ et al., 2009; KUDO et al, 2015). Silverberg (1976) descobriu que os efeitos causados por cloreto de cádmio ($CdCl_2$) em três espécies de microalgas resultou na formação de grânulos intramitocondriais contendo Cd e a inibição de atividades dentro da própria mitocôndria, além de modificações na estrutura mitocondrial como modificação da parede celular, vacuolização citoplasmática e a degradação do cloroplasto. Resultados como esses sugerem a localização do Cd nas células, ademais o papel da parede celular e do vacúolo na tolerância ao metal (AGUILERA; AMILS, 2005; KOLA; WILKINSON, 2005; BARTOLOMÉ et al, 2016).

Hala et al. (2013) afirma que a inibição do crescimento causada pelo Cd ocorre principalmente por conta da inibição de processos metabólicos específicos principalmente os relacionados ao grupo funcional sulfidril. Os experimentos realizados por Torres et al. (2017), contraria os resultados encontrados por Hala et al (2013), afirmando que o impacto dentro da célula foi mínimo, não influenciando sua produtividade.

Na legislação brasileira, de acordo com a resolução 357 de 2005 do CONAMA, que rege sob o lançamento de efluentes em corpo hídricos, os limites máximos permitidos para o lançamento de Cd é de 0,001 $\mu g/L$. Ainda de acordo com o CONAMA, em sua resolução mais atual, a resolução 430 de 2011, estabelece os padrões máximos de lançamentos de Cd em efluentes de corpos hídricos 0,01 $\mu g/L$. A 4ª edição do guia de

qualidade da água da OMS de 2011, delimita os limites máximos para Cd em corpos hídricos de 0,2 µg/L.

2.1.2 Ferro

Kabata-Pendias (2011) afirma que o Fe é o metal mais importante e um dos principais constituintes da litosfera. Seu conteúdo médio da crosta terrestre é de cerca de 5%. A abundância terrestre global de Fe é calculada em torno de 4,5%. Fe desempenha um papel especial no comportamento de vários oligoelementos e está na posição intermediária entre macro e micronutrientes em plantas, animais e seres humanos.

A geoquímica do Fe é muito complexa no meio terrestre e é amplamente determinada pela fácil mudança de seu estado de oxidação em resposta a condições físico-químicas. Fe é quimicamente reativo sendo semelhante em comportamento a outros metais, especialmente para Co e Ni.

Ainda de acordo com Kabata-Pendias (2011) grande parte do Fe formado perto da superfície da crosta terrestre, ocorre como o íon férrico (Fe^{3+}), enquanto em rochas mais profundas o íon ferroso (Fe^{2+}) é predominante. No entanto, é sabido que ocorre também em estados de oxidação +4 e +6 em vários complexos e em ambientes específicos.

O comportamento geoquímico complexo do Fe associado à sua participação nos processos de oxidação-redução resultou, de forma semelhante ao do manganês (Mn), na formação de grande número de óxidos e hidróxidos. Vários minerais e compostos amorfos de Fe têm uma grande área superficial envolvida nas reações de vários cátions e ânions em ambientes terrestres. Os complexos de Fe com ligações orgânicas têm um impacto significativo no destino do metal no meio ambiente.

Apesar da abundância de Fe no ambiente terrestre, ele está inacessível em grande parte, por conta de suas propriedades químicas (BOTEVOL et al., 2014). Porém por tratar-se de um elemento essencial para as mais variadas funções fisiológicas e bioquímicas, por exemplo, na respiração celular ele funciona como componente essencial das enzimas envolvidas na oxidação biológica, como citocromo c, c1 e a1 (MALHOTRA, 1998; PINTO et al, 2016; GILARDI, NARDO; 2017), a maioria dos organismos desenvolveram adaptações únicas e de alta afinidade para adquirir este elemento (KABATA-PENDIAS, 2011).

O Fe é necessário em organismos animais pois faz parte da composição da hemoglobina e é um pró-oxidante (HOGLER; BARBEAU; GLEDHILL, 2014), além de ser componente fundamental de compostos biológicos como a mioglobina, catalases e peroxidase (MALHOTRA, 1998). A absorção excessiva de Fe é tóxica e está relacionada a sua capacidade de catalisar a formação de EROs através da reação de Fenton (SEVCIKOVA et al., 2011), portanto os mecanismos específicos para a absorção de Fe são rigorosamente regulados na maioria dos organismos animais (BOTEBOL et al., 2014).

Assim os efeitos tóxicos do Fe em organismos animais são atrelados as alterações de processos metabólicos, entre os quais destaca-se o metabolismo dos neurotransmissores, a síntese proteica e a organogênese, tendo como consequência o aparecimento de doenças neurodegenerativas (HEIDARI et al, 2016; HUANG et al., 2017), dentre os quais podem estar relacionados à doença de Alzheimer e a doença de Parkinson (SADRZADEH; SAFFARI, 2004; WORKMAN et al, 2015; HEIDARI et al, 2016; HUANG et al., 2017; SONG; XIE, 2018; MASALDAN et al, 2019).

Já em organismos fotossintetizantes, o Fe é vital pois influencia a formação de clorofila, e está diretamente ligado ao metabolismo de ácidos nucleicos e por ser um cofator para múltiplos elementos do seu sistema de transporte de elétrons associado aos cloroplastos (BRIAT; CURIE; GAYMARD, 2007; HOGLER; BARBEAU; GLEDHILL, 2014). Como cofator no fotossistema I (PS I), o Fe pode afetar a capacidade do aparelho fotossintético de usar energia, realizar o transporte de elétrons e alcançar taxas adequadas de fixação e crescimento de carbono (GREENE et al., 1992; VASSILIEV et al., 1995; IVANOV et al., 2000; PINTO et al., 2016).

Grande parte dos estudos relacionando o Fe às microalgas são associados a deficiência de Fe (SUTAK et al., 2012; YANCHUANG et al., 2013; BOTEBOL et al., 2014; WAN et al., 2014), portanto existe uma lacuna sobre os efeitos do excesso de Fe. Sabe-se que se tratando da deficiência de Fe, as microalgas possuem como estratégia absorção direta de complexos férricos, sem dissociação prévia através de transportadores específicos (BOTEBOL et al., 2014)

A deficiência de Fe pode levar a uma redução da atividade fotossintética e na taxa de crescimento, porém de acordo com uma pesquisa de Wan et al. (2014), quando células de *Chlorella* sp. foram expostas a grandes concentrações de Fe, descobriu-se que isso

afetou o seu crescimento celular, mas trouxe efeitos benéficos sobre o acúmulo lipídico. Além disso, a deficiência de Fe pode levar a diminuição de proteínas dos quais o Fe é cofator como o fotossistema I e II (PS I e PS II) (SINGH; MCINTYRE; SHERMAN, 2003). Como observado por Wan et al. (2014), níveis suficientes de Fe podem aumentar a capacidade fotossintética e a sua taxa de crescimento celular, por outro lado compensação a restrição de Fe podem restringir sua capacidade fotossintética (TERAUCHI et al., 2010).

De acordo com a resolução 357 de 2005 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) que rege sob o lançamento de efluentes em corpo hídricos, os limites máximos permitidos para o lançamento de Fe é de 0,3 µg/L. Ainda de acordo com o CONAMA, porém em sua resolução 430 de 2011, estabelece os padrões máximos de lançamentos de efluentes em corpos hídricos 5,0 µg/L.

Ressalta-se que o CONAMA não leva em consideração as especificidades regionais de cada corpo hídrico. A 4ª edição do guia de qualidade da água da OMS (Organização Mundial de Saúde) de 2011, não delimita limites máximos para Fe em corpos hídricos, deixando evidente que mais estudos são necessários para definir os problemas causados pelo excesso de Fe no meio ambiente. A OMS estabelece padrões de qualidade da água como subsídio para guiar os países de forma geral, mas cada país cria sua própria legislação para tratar sobre o assunto.

2.1.3 Chumbo

De acordo com Kabata-Pendias (2011), o Pb ocorre naturalmente principalmente como Pb^{2+} , embora seu estado de oxidação +4 também seja conhecido. No meio terrestre, são conhecidos dois tipos de Pb: O Pb primário é de origem geogênica e foi incorporado em minerais no momento da sua formação, e o Pb secundário é de origem radiogênica, proveniente do decaimento radioativo do U e Th. O Pb tem propriedades altamente calcófilas e, portanto, sua forma primária no estado natural é a galena, PbS . Seus minerais comuns são anglesita, $PbSO_4$; cerussita, $PbCO_3$; mínio, Pb_3O_4 ; piromorfita, $Pb_5(PO_4)_3Cl$; e mimetite, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$.

O Pb é utilizado como fonte para a produção de inúmeros produtos como na indústria de cosméticos, medicamentos, suplementos alimentares, combustível, inseticidas, proteção contra radiação atômica e outros (STOHS; BAGCHI, 1995; AIT et al., 2009), sendo

assim é um poluente ambiental encontrada no solo, ar e principalmente água em todas as regiões do globo, gerando problemas de bioacumulação e biomagnificação (SEVCIKOVA et al., 2011).

O Pb assim como o Cd é um elemento não essencial com função biológica desconhecida, que tende a se acumular em organismos animais (MOREIRA; MOREIRA, 2004). O Pb pode afetar todos os órgãos isso porque o mesmo tem a capacidade de se envolver em processos bioquímicos que inibem ou imitam a ação do cálcio, além interferir no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupamentos $-SH$, $-H_2PO_3$, $-NH_2$, $-OH$), que funcionam como doadores de elétrons (DUARTE; PASQUAL, 2000; KABATA-PENDIAS, 2011).

Os efeitos tóxicos de Pb em neonatos e crianças envolvem desde problemas neurológicos, encefalopatias, aumento das taxas de mortalidade e nascimentos prematuros, geralmente sendo intoxicadas através de pinturas com pigmentos e brinquedos a base de Pb (WHO, 1996; SATOSKAR; BHANDARKAR; AINAPURE, 1999; SONG; LI, 2015), e geralmente após a recuperação de crianças que sofreram com encefalopatias ainda são encontradas sequelas como epilepsia, neuropatia ótica com cegueira e retardo mental (PERLSTEIN; ATTALA, 1966; BELLINGER; LEVITON; SLOMAN, 1990; BILAL et al, 2018).

Em adultos os efeitos do Pb estão relacionados a problemas reprodutivos como diminuição da contagem de esperma, diminuição da qualidade da motilidade e da morfologia do mesmo (ALEXANDER et al., 1996; HSU et al., 1997; TELISMAN, 2007) e alteração dos FSH e LH em mulheres (SONG; LI, 2015), além de existir a relação do Pb com a esterilidade (WHO, 1996; BILAL et al, 2018).

O Pb ainda é associado à anemia, resultante da redução da duração de vida do eritrócito e causando impacto negativo na síntese de hemo, como consequência tem-se o aumento da fragilidade celular (WHO, 1996; LANG et al, 2014). Outro problema associado ao Pb são problemas ligados ao rim, como esclerose vascular, atrofia celular, fibrose intersticial e esclerose glomerular (MOREIRA; MOREIRA, 2004; SEVCIKOVA et al., 2011).

Os efeitos do Pb em organismos vegetais demonstram causar danos nas membranas dos cloroplastos, apresentação de sinais de dissolução dos pirenóides, assim como nas mitocôndrias, e no núcleo, o nucléolo parecia se dissolver, pois o envelope nuclear estava inchado, resultando em um grande espaço perinuclear (VYMAZAL, 1990). Liu et al. (2011) analisaram os efeitos do Pb em duas microalgas *Isochrysis galbana* e *Tetraselmis chui*, e descobriram que em grandes concentrações o Pb afeta a motilidade das microalgas. Além disso a toxicidade de Pb está relacionada a concentração de fosfato orgânico (PAWLIK-SKOWROSKA, 2002).

Existem muitos estudos que analisam a absorção de Pb por microalgas (MATHEICKAL; YU, 1996; JALALI et al., 2002; VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2005; MOLAZADEH et al, 2015). Os impactos de Pb em células de microalgas demonstraram alterar radicalmente a estrutura das mitocôndrias, além de impactar o conteúdo nuclear e reduzir o volume celular, também impactam negativamente a divisão celular, resultando em diminuição da produtividade fotossintética (CHRISTENSEN et al., 1979; PRASAD; PRASA, 1982; DAO; BEARDELL, 2016). Os resultados dos experimentos realizados por Dao e Beardell (2016) mostraram que o Pb afetou negativamente as atividades metabólicas causando alterações de heterogeneidade no fotossistema II (PSII).

De acordo com a resolução 357 de 2005 do CONAMA mencionada anteriormente, que rege sob o lançamento de efluentes em corpo hídricos, os limites máximos permitidos para o lançamento de Pb é de 0,01 µg/L. Ainda de acordo com o CONAMA, em sua resolução mais atual, a resolução 430 de 2011, estabelece os padrões máximos de lançamentos de Pb em efluentes de corpos hídricos de 0,033 µg/L. A 4ª edição do guia de qualidade da água da OMS de 2011 conforme retratado anteriormente, delimita os limites máximos para Pb em corpos hídricos de 0,5 µg/L (WHO, 2011).

2.2 TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE REMEDIAÇÃO X NOVAS TECNOLOGIAS REMEDIADORAS

Devido a sua persistência no meio ambiente e a toxicidade para os organismos vivos, os metais pesados estão entre os poluentes mais perigosos e estudados atualmente, e continua a aumentar como resultado de atividades industriais e desenvolvimento tecnológico (HARTE et al., 1991; MONTEIRO; CASTRO; MALCATA, 2011; WANGA; ZHANG; PAN, 2013).

Metais pesados são elementos estáveis, ou seja, eles não podem ser metabolizados pelo corpo (bioacumulados) e através da cadeia alimentar chegar até os seres humanos (biomagnificação) (KUMAR et al., 2015). Embora os efeitos adversos causados pelos metais pesados na saúde sejam conhecidos desde muito tempo, a exposição a eles continua e está aumentando em algumas regiões (JÄRUP, 2003). Os metais pesados são poluentes ambientais importantes em regiões com alta pressão antropogênica e sua presença, mesmo em vestígios, pode causar sérios problemas para vários organismos e seres humanos (ISLAM et al., 2007).

De acordo com Noel e Rajan (2014), vários métodos físicos e químicos são usados para a desintoxicação de efluentes, mas em vez da completa degradação, eles só sua estrutura, podendo torna-los ainda mais tóxicas, tendo a capacidade de causar danos mesmo em uma concentração muito baixa.

Os métodos tradicionais para remoção de metais pesados geralmente são ineficazes, fazendo com que na maioria das vezes os íons de metais pesados apenas tenham sua concentração reduzida, mas não são removidos (WILDE; BENEMANN, 1993). Sendo assim existe a necessidade do surgimento de novas tecnologias para a remediação de metais pesados para atender as necessidades que os métodos tradicionais não conseguem suprir (SHENG al., 2004). Essa nova tecnologia deve ser eficaz, econômica e acessível.

Métodos convencionais mais utilizados para remoção de metais pesados abrangem as técnicas de: precipitação química (precipitação de hidróxido, precipitação de carbonato e precipitação de enxofre), oxidação ou redução química, coagulação de cal, troca iônica, osmose reversa, extração por solvente, recuperação de evaporação, cimentação, adsorção (envolvendo o uso de carvão ativado) e filtração por membrana (AHALYA et al., 2003; AHLUWALIA; GOYAL, 2007; AZIMI et al., 2017; D' HALLUIN et al., 2017). Outras tecnologias empregam adsorventes inorgânicos como minerais naturais, minérios e argila ou envolvem adsorventes orgânicos tais como materiais residuais de origem orgânica derivados de plantas ou animais (KHAN et al., 2008; ZHOU; HAYNES, 2011).

Porém a maioria das técnicas convencionais envolvidas na remediação de metais pesados fazem uma remoção incompleta (VOLESKY, 1990), requerendo grandes quantidades de reagentes e energia (AHALYA et al., 2003), têm tolerância limitada à

mudança de pH como é o caso da troca iônica (AHLUWALIA; GOYAL, 2007; ZAMRI et al, 2017), têm moderada ou nenhuma seletividade metálica (ANTUNES et al., 2003), necessitam de variados níveis de metais, ou seja, ou tem que ser em uma concentração muito alta (Antunes et al., 2003), produzem lama tóxica ou outros resíduos como por exemplo a precipitação química (AHALYA et al., 2003; AHLUWALIA; GOYAL, 2007; AZIMI et al, 2017), e sofrem com altos investimentos e custos de regeneração, como é o caso da filtração por membrana (OBOH et al., 2009; D' HALLUIN et al, 2017).

2.3 BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação sobre os métodos convencionais é a tecnologia mais promissora para a remediação de ambientais contaminados (SAHU, 2014). Ainda segundo o autor supracitado, é uma técnica ecologicamente correta e econômica, com propriedades para possível recuperação de elementos e pode resolver problemas ambientais relacionados à água.

De acordo com Kumar et al. (2015), as tecnologias biorremediadora têm um potencial promissor para a remoção de metais pesados de ambiente contaminados de uma maneira ecologicamente correta. As tecnologias de biorremediação poderiam envolver: i) a bioadsorção que é um processo metabolicamente passivo (onde a quantidade de contaminantes que um sorvente pode remover é dependente do equilíbrio cinético e da composição da superfície celular de um sorvente, sendo esse um processo reversível; ii) a bioacumulação, que é um processo metabólico ativo, envolvendo o transporte de íons metálicos através da barreira da membrana celular e posterior acumulação dentro da célula, sendo este um processo lento e irreversível e ocorre somente em células vivas transferidos para dentro da célula e assim serem metabolizados (WORMS et al., 2006; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008; KUMAR et al., 2015).

Estas tecnologias biológicas compreendem técnicas de baixo custo e alta eficiência para remoção de metais pesados, e também podem envolver regeneração; além disso, eles poderiam providenciar recuperação definitiva (KUMAR et al., 2015). O termo biorremediação pode ser descrito como um processo biotecnológico no qual se usa o material biológico como por exemplo biomassa de plantas, polímeros animais como a quitosana ou biomassa microbiana para acumular e concentrar poluentes com o objetivo

de remover ou reduzir sua concentração a níveis aceitáveis, transformando-os em compostos de baixa toxicidade (YAKUBU, 2007, PEREIRA; FREITAS, 2012).

A biorremediação ocorre através de duas formas: *in situ* e *ex situ*. A biorremediação *in situ* é realizada no próprio local contaminado, sem que haja a remoção do contaminante para receber tratamento em outro lugar. Isso evita custos e alterações ambientais associados a retirada do solo ou da água de um local contaminando para outro para tratamento. O resultado desse método é um contaminante menos tóxico que pode ser incorporado pelo ambiente (MARIANO, 2006; PEREIRA; FREITAS, 2012).

De acordo com Pereira e Freitas (2012), a biorremediação *in situ* pode utilizar técnicas de biodegradação (processo de decomposição material por ação de micro-organismos), volatilização (quebra da molécula em compostos voláteis), diluição (diminuição da concentração inicial do poluente) e biossorção (adsorção e/ou absorção dos poluentes a parede celular ou a seus metabólitos). Sendo que as técnicas de biodegradação e volatilização não são aplicáveis em contaminantes inorgânicos.

Na biorremediação *ex situ*, existe a necessidade de retirada de solo ou efluente do local contaminado para receber tratamento em outro local. A remoção desse material é necessária quando há riscos de contaminação de pessoas e de ambientes próximos, ou quando a concentração do contaminante é muito alta, sendo necessário a utilização de biorreatores e outros mecanismos (JACQUES et al., 2007).

Ainda de acordo com Pereira e Freitas (2012) as técnicas mais comumente utilizadas são a compostagem, na qual o solo contaminado é alocado em forma de pilhas para que seja desencadeado um processo em que os microrganismos aeróbios irão degradar os contaminantes orgânicos, transformando-os em material orgânico estabilizado, CO₂ e água (AHTIAINEN et al., 2002), e a outra técnica consiste no emprego de reatores biológicos, no qual células e enzimas realizam o processo de tratamento do material contaminado (PHILIPPI JÚNIOR; ROMERO; BRUNA, 2004).

Atualmente, inúmeras tecnologias de biorremediação foram desenvolvidas para remover íons de metais pesados de ambientes aquáticos contaminados, que oferecem estratégias valiosas para remediação no local (YIN et al., 2018). Segundo Yin et al. (2018), a escolha do biomaterial adequado é o atual desafio para a biorremediação de metais pesados. Ainda segundo esse autor, a remoção de metais pesados por microrganismos

vivos ou não-vivos possui vantagens notáveis, incluindo capacidade de adsorção de baixo custo, alta utilização simples e grande disponibilidade. Desde as últimas décadas, bactérias (ou exopolissacarídeos bacterianos), plantas terrestres e aquáticas, algas e fungos, têm recebido atenção substancial por sua capacidade de remoção de metais pesados (SANDAU et al., 1996; KUMAR; GANESAN; SUBBARAO, 2007; YIN et al., 2018)

Tabela 1. Eficácia de remoção de diferentes metais pesados por microrganismos em diferentes pHs.

	Microrganismo	Contaminantes	pH Ideal	Capacidade de absorção (mg/g)
Bactéria	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Hg (II)	7.0	180
	<i>Pseudomonas</i> sp.	Pb (II)	7.2	49.5
	<i>Bacillus</i> sp.	Pb (II)	5.0	15.4
	<i>Eichhornia</i> spp.	Cu (II)	5.0	28.5
	<i>Bacillus cereus</i>	Cd (II)	5.0	31.9
	<i>Ochrobactrum</i> sp.	Cd (II)	6.0	83.3
Fungo	<i>Aspergillus niger</i>	Pb (II)	5.4	172
	<i>Penicillium simplicissimum</i>	Pb (II)	5.0	76.9
	<i>Trichoderma</i>	Cd (II)	6.0	21.7
	<i>Aspergillus niger</i>	Cd (II)	5.5	11
Alga	<i>Cladophora fascicularis</i>	Pb (II)	5.0	198.5
	<i>Spirogyra</i>	Cu (II)	5.0	87.2
	<i>Sargassum filipendula</i>	Cd (II)	6.0	49
	<i>Ulva lactuca</i>	Cr (VI)	1.0	10.6

Fonte: Adaptado de YIN et al., 2018

As bactérias são os microrganismos mais abundantes na terra, podendo sobreviver em uma ampla gama de condições ambientais. O fato de serem de pequeno tamanho, taxa

de crescimento rápido e fácil de ser cultivada, bactérias têm sido amplamente utilizadas para limpar poluentes de metais pesados do meio ambiente (YIN et al., 2018).

Conforme a tabela 1, uma série de métodos de remediação de metais baseados em bactérias, incluindo os gêneros *Escherichia*, *Pseudomonas* e *Bacillus* foram estabelecidos (REN et al., 2015; LI et al., 2017). Geralmente, íons de metais pesados podem ser adsorvidos nas camadas de polissacarídeos das bactérias através de grupos funcionais, tais como grupos carboxila, amino, fosfato e sulfato, e assim podendo ter uma satisfatória capacidade de adsorção (ANIRUDHAN; JALAJAMONY; SREEKUMARI, 2012; YUE et al, 2015; YIN et al, 2016).

Ozdemir et al. (2004) afirmam que certos tipos de biomassa microbiana podem reter quantidades relativamente altas de metais por meio de adsorção, porém, esse método é dependente da afinidade entre as espécies metálicas ou suas formas iônicas e os sítios de ligação na estrutura molecular da membrana celular e da parede celular.

Com relação aos fungos podem viver sob alta concentração de metais pesados e acumular micronutrientes e metais pesados, sendo assim, os fungos têm sido amplamente utilizados para adsorver íons de metais pesados e exibem alta capacidade de absorção de metal (PURCHASE et al., 2009), conforme demonstrado pela tabela 1. Ainda segundo esse autor, o complexo de quitina-quitosana, ácido glicurônico, fosfato e polissacarídeos nas células dos fungos desempenham um papel importante na adsorção de metais pesados através da troca iônica, através de vários grupos funcionais como os grupos amina, carboxila, hidroxila, fosfato e sulfidril, influenciando a capacidade de adsorção e especificidade de linhagens de fungos para íons de metais pesados.

Siegel et al. (1990), afirmam que, por mais que os fungos filamentosos possuam um bom potencial de acumular metais pesados a partir de soluções aquosas, a aplicação direta de células fúngicas vivas como biosorventes para metais pesados é desfavorável.

As algas exibem diferentes afinidades em relação a diferentes metais e, portanto, são candidatos muito importantes, empregados como materiais biosorventes (tabela 1), sua eficiência de absorção de íons metálicos são relatadas como muito mais altas que por carvão ativado, natural e resina de troca iônica sintética (DOSHI et al., 2006).

As algas possuem alto potencial para absorver metais pesados podendo ser utilizadas para a remoção de metais residuais de águas residuais em um método econômico e ambientalmente correto, ou seja, sem a geração de subprodutos tóxicos, resultando em um efluente reutilizável de alta qualidade e uma biomassa que pode ser aplicada como a produção de biogás, fertilizantes, forragem e outros) (MONTEIRO; CASTRO; MALCATA; 2011; BULGARIU; GAVRILESCU, 2015).

2.4 MICROALGAS E SEU POTENCIAL NA REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS

As microalgas são organismos eucarióticos, unicelulares, fotoautotróficos, podendo existir individualmente ou em cadeias, e estão disponíveis de forma abundante nos ambientes aquáticos, com grande capacidade de adaptação, inclusive em efluentes industriais e domésticos, além de serem excelentes bioindicadores e bioacumuladores de contaminantes sendo possível através de sua relação superfície-volume e suas paredes celulares podem facilmente interagir com os cátions em solução (MONTEIRO; CASTRO; MALCATA; 2011; BULGARIU; GAVRILESCU, 2015; TORRES et al., 2017).

Torres et al (2017), afirmam que as microalgas são utilizadas para os mais variados fins como na indústria farmacêutica, de alimentos, combustível e inclusive como biossorvente ou como agente biorremediador. A utilização de microalgas na biorremediação é devido a sua alta capacidade de tolerar a toxicidade de contaminantes inorgânicos, seus altos rendimentos de recuperação por unidade de massa e a sua área externa específica alta acoplada a uma parede celular carregada com grupos ionizáveis (MALIK, 2004).

As paredes celulares das microalgas geralmente contêm quantidades elevadas de amido ou glicogênio em cianobactérias, porém também é possível encontrar celulose, hemicelulose e polissacarídeos (WANG; CHEN, 2008). Estes constituintes contêm numerosos grupos funcionais como por exemplo, amino, hidroxila, carboxila, sulfato, e outros, que podem estar envolvidos na ligação química com íons de metal e são responsáveis pelo excelente potencial de biossorção de microalgas (BULGARIU; GAVRILESCU, 2015).

Inúmeros estudos têm relatado a capacidade de microrganismos em tolerar em altas de Hg, Pb, Cd e entre esses microrganismos as microalgas estão entre os mais promissores devido a sua alta capacidade de bioabsorção e baixo custo (VYMAZAL, 1990; INTORNA et al, 2002; DEBELIUS et al, 2009; MONTEIRO; CASTRO; MALCATA; 2011; TORRES et al, 2017). Abreu et al (2014) afirmam que várias espécies de microalgas foram observadas por conseguirem desenvolver resistência a um tipo específico de íon metálico em águas naturais e chamaram a atenção por conseguirem remover contaminantes inorgânicos.

Muitos estudiosos da área já relataram por exemplo a alta capacidade das microalgas das espécies *Spirogyra sp.* e *Cladophora sp.* em se ligarem a metais devido à presença de polissacarídeos, proteínas ou lipídios na superfície das paredes celulares, contendo grupos funcionais como aminas, hidroxilas, carboxilas e sulfidrilas, que podem atuar como locais de ligação para metais (ALIMOHAMADI; ABOLHAMD; KESHTKAR, 2005; DENG et al, 2007; GUPTA; RASTOGI, 2008; TUZEN; SARI, 2010).

As microalgas *Aphanothece halophytica*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella salina*, *Chlorella sorokiniana*, *C. paris*, *C. vulgaris*, *Chlorella miniata*, *Chlorococcum spp.*, *Cyclotella cryptica*, *Lyngbya taylorii*, *Phaeodactylum tricorutum*, *Porphyridium purpureum*, *Phormidium molle*, *Scenedesmus abundans*, *Scenedesmus quadricauda*, *Scenedesmus subspicatus*, *Spirogyra spp.*, *Spirulina platensis*, *Stichococcus bacillaris*, *Stigonema spp.* *Stigeoclonium tenue*, *Tolypothrix tenuis*, são consideradas as mais promissoras para pesquisas com voltadas para a biorremediação de metais pesados (BRINZA et al, 2007, KUMAR et al, 2015; YIN et al, 2018).

Das microalgas citadas anteriormente pode-se dar ênfase ao gênero *Chlorella* e *Spirulina*, que já são cultivadas amplamente para produção de alimentos, suplementação alimentar pela sua utilização já reconhecida na indústria alimentícia e na cultura tradicional de algumas populações tradicionais como suplemento alimentar (CIFERRI; TIBONI, 1985; SAHNI; SHARMA; SINGH, 2018). Pelo fato de ambos os gêneros já possuírem uma cadeia produtiva definida e estruturada, e a população de uma forma geral possuir acesso a essa biomassa, esses gêneros foram selecionados como objeto desse estudo.

2.4.1 *Chlorella pyrenoidosa* (CHICK, 1903)

A *Chlorella pyrenoidosa* (figura 2) pertence a divisão *Chlorophyceae*, família *Oocystaceae* e gênero *Chlorella* (BICUDO; MENEZES, 2006). O gênero *Chlorella* é pertencente ao grupo de microalgas verdes, encontra-se em variados habitats aquáticos de uma forma geral, edáficos e endosimbionistas (KOMÁREK; FOTT, 1983; HUSS; SCHARPFE; KESSLER, 1989; NISHIHARA et al, 1998; HOSHINA et al, 2005; ŠKALOUD, 2009; KHAYBULLINA et al, 2010; PRÖSCHOLD et al, 2011).

Bicudo e Menezes (2006) caracterizam este gênero como sendo indivíduos de vida livre e solitária, sua célula de forma geral possui forma esférica, elipsoidal ou ovoide, com parede celular distinta, porém delgada, e com a célula possuindo um único cloroplastídio. De acordo com a definição de Chick (1903), a *Chlorella pyrenoidosa* possui células esféricas, de 3 à 5 μm de diâmetro, e possui cromatógrafo único, cobrindo quase toda a parede celular.

Conforme Bicudo e Menezes (2006) a reprodução da *Chlorella pyrenoidosa* se dá por divisão sucessiva dos conteúdos celulares para formar dentro da célula mãe até oito células filhas, que posteriormente se tornam livres da parede celular da mãe.

Como a maioria das algas desse gênero, habitam diferentes regiões do globo, sendo consideradas termofílicas, suportando temperaturas que variam de 20°C até 45°C (SOROKIN; KRAUSS, 1962; SINGH; SINGH, 2015).

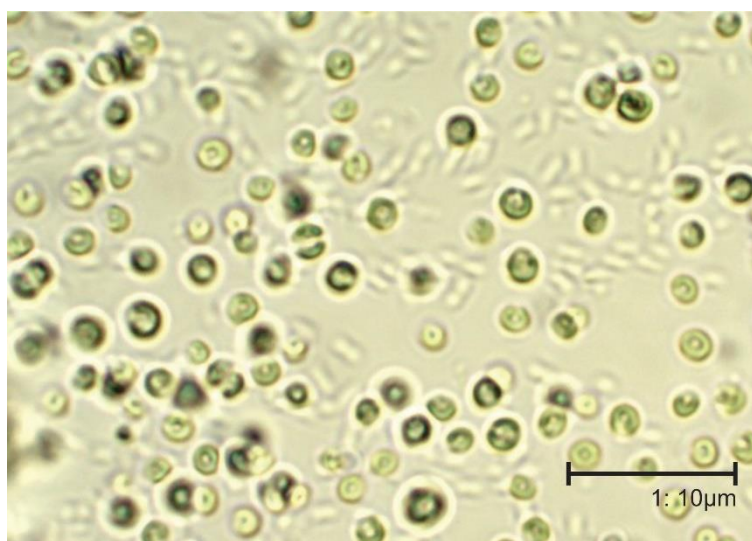


Figura 2. Microalga *Chlorella pyrenoidosa* em pó observada através de um microscópio óptico em uma objetiva de 40x.

Fonte: Laboratório de Bioprospecção e Cultivo de Algas – UNIFAP

2.4.2 *Spirulina maxima* (SETCHELL; GARDNER, 1917 apud GEITLER, 1932)

O gênero *Spirulina*, ou alga azul, da família Oscillatoriaceae contém o grupo de cianobactérias filamentosas caracterizadas por cadeias de células em espiral (tricomas multicelulares com 1 a 12 μ m de diâmetro) e se dispõem em forma espiralada atingindo até 1mm de comprimento (CIFERRI; TIBONI, 1985; BICUDO; MENEZES, 2006). A reprodução é realizada pela quebra do tricoma em vários segmentos curtos, através da destruição de células intercaladas chamadas necridias, os tricomas quebram na necridia, dando origem a cadeias curtas de células (CIFERRI; TIBONI, 1985).

Segundo o autor supracitado, esse gênero é encontrado em diferentes ambientes aquáticos como águas salobras, lagoas salinas, poças de maré, águas subárticas e fontes termais, evidenciando a sua capacidade de se sobreviver a locais com condições ambientais extremas.

A *Spirulina maxima* (figura 3) possui em sua composição, clorofila, carotenóides, minerais, ácido gama linoléico e alguns pigmentos (CIFERRI; TIBONI, 1985). Esses pigmentos são denominados de ficobilinas (responsáveis por dar a cor azul ou verde), no qual incluem a ficocianina e a aloficocianina (KIM et al, 1998).

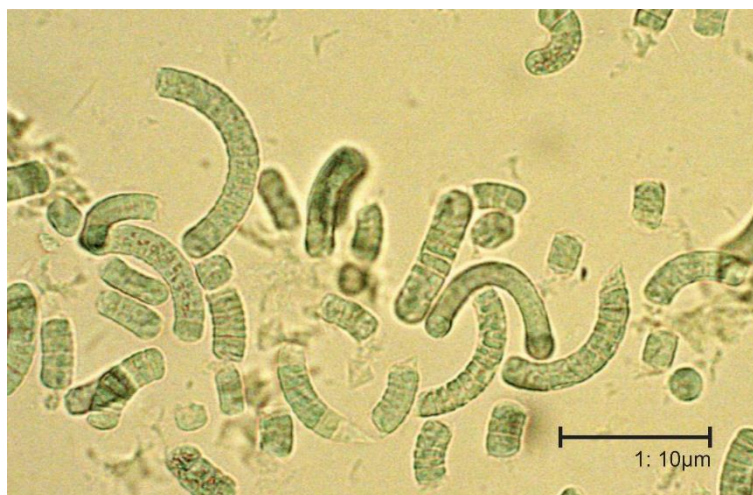


Figura 3. Microalga *Spirulina maxima* em pó observada através de um microscópio ótico em uma objetiva de 40x.

Fonte: Laboratório de Bioprospecção e Cultivo de Algas – UNIFAP

2.5 MICROALGAS VIVAS X MICROALGAS NÃO-VIVAS

Como já foi relatado anteriormente, os processos de remediação de metais pesados são compreendidos de duas formas: a primeira é através da acumulação que pode ser feita pelo uso de microrganismos vivos, e a segunda que é a adsorção na superfície celular que ocorrem com microrganismos vivos e não-vivos (GADD, 1990; COSSHICH et al, 2002). Sendo assim podemos definir que as células vivas ou não-vivas são capazes de biorremediar íons metálicos por mecanismos diferentes, o primeiro dependente do ciclo metabólico celular, podendo ser realizado apenas por células vivas, e o segundo mecanismo é independente do ciclo metabólico celular, onde o íon metálico será aderido apenas na superfície celular, sendo realizado por células vivas e não-vivas (MOFA, 1995; MALIK, 2004).

A biomassa algal é considerada bem mais promissora se comparada as algas vivas por causa da sua elevada capacidade de adsorção de íons metálicos, sua parede celular dotada de elevada capacidade de ligação de metais pesados, incluindo polímeros tais como açúcares, glicoproteínas, celulose, pectinas e outros, que efetivamente ligam e adsorvem elementos potencialmente tóxicos das águas residuais, além disso, não requerem a adição de nutrientes no meio para sua produção (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015; ZERAATKAR, et al, 2016). Ainda existe a possibilidade de reversão do processo de adsorção, em que os íons de metais pesados adsorvidos na biomassa algal podem ser removidos usando água deionizada ou agentes de dessorção (ZERAATKAR, et al, 2016).

Em relação as microalgas vivas, mesmo que elas tenham alta capacidade no processos de remoção de metais pesados de diferentes tipos de águas residuais, a sua utilização é limitada à diferentes fatores que afetam seu desenvolvimento como o pH das águas residuais, a concentração de metais pesados e outros, que podem influenciar a eficiência do processo de biorremediação (BULGARIU; GAVRILESCU, 2015). No entanto, as microalgas vivas estão sujeitas a toxicidade dos metais pesados, resultando em morte celular. Por estas razões, o uso de biomateriais não-vivos possui vantagem pelo fato da toxicidade dos íons metálicos não os afetarem (REZAEI, 2013).

Matsunaga et al (1999) examinaram 191 espécies de microalgas marinhas para a biorremediação de Cd nos mares e encontraram nas algas marinhas verde *Chlorella*. spp a maior capacidade de remoção (48,7%), onde 67% do Cd foi acumulado

intracelularmente e 25% foi adsorvido nas superfícies das células de algas. Eles alegaram a remoção mais rápida do Cd pelas células secas, e não pelas células vivas. Mesmo que as microalgas não-vivas tenham capacidade de biorremediação um pouco menor do que a sua contraparte viva, seu baixo custo de manutenção e rápida remoção, as tornam economicamente viáveis (SANDAU et al, 1996; KUMAR et al, 2015).

Fazendo uma comparação com as tecnologias tradicionais de remoção de metais pesados, a biorremediação por microalgas não-vivas tem as seguintes vantagens (KUMAR et al, 2014): (I) Capacidade de tratar grandes volumes rapidamente. (II) Alta seletividade e especificidade para determinados metais pesados. (III) Não requer meios de crescimento e nutrientes. (IV) Ativo sobre uma ampla gama de condições físico-químicas, incluindo temperatura, pH e presença de outros íons tais como cálcio e magnésio. (V) Investimento de capital moderado e baixos custos operacionais envolvendo o uso de recursos biológicos renováveis e naturalmente abundantes. (VI) Ecologicamente viável por não apenas reduzir o nível de risco de resíduos perigosos, mas também evita o uso de tecnologias químicas nocivas que poderiam causar poluição secundária. (VII) Sistema de remoção de metal não está sujeito a limitações de toxicidade de metal. (VIII) Recuperação significativa de metais pesados da biomassa, ou seja, absorção do íon metálico e reutilização da biomassa de algas.

A partir das perspectiva já relatadas, as microalgas não-vivas são mais rentável para aplicações industriais, principalmente porque: (I) a biomassa de microalgas morta pode ser armazenado à temperatura ambiente; (II) elas podem ser usado como biossorvente por um longo período de tempo sem perder suas características biossorbitivas; (III) elas não são afetados pela toxicidade de metais de efluentes poluídos; e (IV) as microalgas não-vivas têm uma elevada capacidade de biossorção (GAUTAN et al, 2014; KUMAR et al, 2015; BULGARIU; GAVRILESCU, 2015; BILAL et al, 2018).

2.6 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR MICROALGAS

Em geral, o processo de biorremediação das microalgas não-vivas seguem um entendimento básico sobre as interações variam de físico (forças eletrostáticas ou de van der Waals) para químico (iônico ou covalente), tendo como principais fatores determinantes na natureza dos processos biorremediadores: (1) tipo de grupos funcionais presentes na superfície das microalgas; (2) natureza das espécies de metais

pesados solução aquosa; e (3) características de solução aquosa (pH, força iônica, presença de íons concorrentes etc.) (DAVIS et al, 2003; HERRERO et al, 2006; BULGARIU; GAVRILESCU, 2015).

Como o processo de biorremediação de microalgas não-vivas ocorre através da adsorção (tabela 2) na superfície celular, sua capacidade é dependente da disponibilidade de sítio de ligação contendo vários grupos funcionais como carboxila, hidroxila, amina, fosforila, sulfurila e outros, fazendo com que sejam responsáveis pelo excelente potencial de bioadsorção de microalgas (BULGARIU; GAVRILESCU, 2015). Ressalta-se que durante a remoção por adsorção os íons metálicos são ligados aos grupos funcionais presentes na superfície celular por interações eletrostáticas, sendo esse um processo não metabólico, rápido e reversível podendo ocorrer tanto em células vivas e não vivas (MUÑOZ et al, 2006; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

Onyancha et al (2008) propõem que os grupos funcionais mais importantes que se ligam aos metais pesados são hidroxilas, aminas, grupos alquila e grupos carboxílicos. Além disso, muitos estudos realizados, já haviam analisado a afinidade de muitas espécies de microalgas como *Cladophora filamentous*, *Cladophora sp.*, *Chaetoceros Sp.*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorococcum sp.*, *Fischerella sp.*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Nannochloropsis salina*, *Scenedesmus vacuolatus*, *Spirogyra sp.*, que já demonstraram sua capacidade de absorver As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn (HESSLER, 1974; VYMAZAL, 1990; INTHORNA et al, 2002; GUPTA; RASTOGI, 2008; DEBELIUS et al, 2009; LEE; CHANG, 2011; LIU et al, 2011; SUTAK et al, 2012; HALA et al, 2013; MOLAZADEH et al, 2015; TORRES et al, 2017).

Segundo Bulgariu e Gavrilesu (2015) embora os constituintes da superfície celular forneçam uma ampla gama de ligantes com vários grupos funcionais capazes de vincular íons metálicos, seu papel no processo de bioadsorção depende de vários fatores, assim o número de locais ativos na superfície do material bioadsorvente, a acessibilidade e estado químico, e a afinidade de íons metálicos para um determinado grupo funcional influenciará diretamente a eficiência do processo de bioadsorção.

Ainda segundo Mehta e Gaur (2005) a acumulação de metais pesados nas células das microalgas dependem de vários fatores, como o número porções funcionais, a acessibilidade de sítios de ligação e constantes de ligação. A maioria dessas porções de

ligação torna a superfície da célula negativamente carregada como resultado de desprotonação de carboxila e fosfato (BULGARIU; GAVRILESCU, 2015).

De acordo com Kumar et al (2015), alguns trabalhos em desenvolvimento indicam que a adsorção de metais pesados como alumínio, cobre, chumbo e cobalto ocorrem através de um processo de troca iônica com cátions metálicos competindo com prótons por sítios de ligação carregados negativamente na parede celular. Os locais de ligação podem ser grupos carboxilo ou sulfatos associados a polissacáridos e proteínas. Gardea-Torres et al. (1990) relataram assim como o pesquisador anterior que existe indícios que a bioadsorção de íons metálicos por microalgas ocorre através de um processo de troca iônica com cátions metálicos competindo com prótons por sítios de ligação carregados negativamente na parede celular.

A remoção por absorção (tabela 2) é um processo metabólico envolvendo o transporte de íons metálicos através da barreira da membrana celular e posterior acumulação dentro da célula, sendo este um processo lento e irreversível e ocorre somente em células vivas (WORMS et al., 2006).

Nesse mecanismo de remoção, a microalga fica suscetível a toxicidade do metal pesado, podendo levar até a morte. Essa toxicidade dos metais pesados ocorre quando a homeostase das células das microalgas não consegue eliminar, metabolizar ou armazenar de forma inócua, sendo que tais mecanismos dependem do próprio organismo (TORRES, 1997).

Existem vários sintomas da toxicidade desses contaminantes para as células das microalgas, como diminuição na absorção de nutrientes, deslocamento e/ou substituição de íons metálicos essenciais em biomoléculas, podendo levar a modificações e restrições sobre atividades como ATPase, urease, bloqueio no funcionamento de moléculas biologicamente importantes (por exemplo, enzimas e sistemas de transporte de nutrientes essenciais), ruptura da estrutura protéica e integridade da membrana, redução do crescimento e atividade fotossintética, e estimulação de radicais livres e geração de EROs (KAGALOU et al, 2002; RANGSAYATORN et al, 2004).

Para superar os efeitos negativos, as microalgas possuem vários mecanismos intra e extracelulares o que tornam os metais pesados à formas quase inofensivas, como por exemplo a compartimentalização, no qual a microalga deposita o íon metálico em

compartimentos celulares específicos como forma de evitar a interação desse contaminante com a célula (PAWLIK-SKOWRONSKA, 2003), ou mesmo através do efluxo (tabela 2) dos metais pesados de volta à solução (MONTEIRO et al, 2009).

Tabela 2. Mecanismos de tolerância e/ou resistência das microalgas

Mecanismo	Descrição
Adsorção	Ligação ou a complexação de metais pesados através de ligações iônicas com componentes da superfície celular ou polímeros extracelulares capazes de precipitá-los, o que reduz a biodisponibilidade e evita a entrada de metal nas células.
Absorção	Processo metabólico envolvendo o transporte de íons metálicos através da barreira da membrana celular e posterior acumulação dentro da célula
Compartimentalização	Ligação intracelular ou sequestro de metais pesados por agentes complexantes, ou acumulação em compartimentos celulares específicos mantendo as funções essenciais além de serem expostas
Efluxo	Exportação de metais pesados de células de volta para solução

Fonte: Adaptado de Monteiro, Castro, Malcata (2011).

2.7 PH COMO PRINCIPAL FATOR ABIOTICO DE INFLUÊNCIA NA BIORREMEDIAÇÃO POR MICROALGAS NÃO-VIVAS

A eficácia dos processos de biorremediação por microalgas não-vivas podem ser influenciadas por fatores ambientais como pH, temperatura e força iônica. Por exemplo, o valor do pH influencia a eficiência da bioadsorção de íons de metais pesados, alterando a carga de grupos funcionais na superfície celular (BRINZA et al, 2007; KUMAR et al, 2013; INDHUMATI et al, 2014), no entanto Lau et al (1999) afirmaram que a temperatura tem um efeito de amplo espectro na bioadsorção de metais, mas sua

influência é menor que o impacto do pH. A dependência do pH da absorção de metal está intimamente relacionada à química estrutural em solução, bem como às propriedades ácido-base de vários grupos funcionais na superfície da célula de microalgas (MONTEIRO et al, 2012).

O pH pode afetar a solubilidade e a toxicidade de metais pesados na água, influencia a especiação de metais em solução e tolerância de algas, mas também o grau de dissociação dos grupos funcionais da superfície do biossorbente como por exemplo, hidroxilo, carboxilo, carbonilo, amino, considerados como locais de biossorção (BRINZA et al, 2007; GAO; WANG, 2007). Particularmente, influencia tanto os ligantes metálicos da superfície celular quanto a química do metal na água (KUMAR et al, 2015).

Vários grupos funcionais estão disponíveis no processo de ligação de metais pesados em distintas faixas de pH, por exemplo em pH 2-5, os grupos carboxila estão em maior vantagem, mas em pH 5-9 a preferência é pelo grupo fosfato, enquanto em pH 9-12, carboxila, fosfato e hidroxila (ou amina) são os grupos funcionais que mais se adequem (CHOJNACKA et al, 2005; MONTEIRO et al, 2012). Em pH baixo, os ligantes da parede celular podem estar intimamente associados aos íons hidrônio H_3O^+ , restringindo a abordagem dos cátions metálicos como resultado da força repulsiva (KUMAR et al, 2015). No entanto, à medida que o pH aumenta, mais ligantes como carboxila, fosfato, imidazol e grupos amino são expostos - sendo esses grupos possuidores de cargas negativas - e subsequentemente uma atração de íons metálicos carregados positivamente através de um processo de biossorção na superfície celular (Dönmez et al, 1999).

Monteiro et al (2002) afirmam que, à medida que o pH aumenta, esses locais funcionais tornam-se desprotonados, portanto, suas cargas negativas aumentam, e isso facilita a ligação aos cátions. De uma forma geral, à medida que o pH diminui, a superfície da célula torna se positivamente carregada, reduzindo a atração entre a biomassa e os íons metálicos. Assim, um pH mais elevado resulta na facilitação da ligação com íons metálicos, uma vez que a superfície da célula é mais carregada negativamente. Por exemplo, com um aumento do pH de 1,0 a 7,0, a sorção de cobre pela biomassa de *Spirogyra* sp é relatada como tendo aumentado de 31% para 86% (BISHNOI et al, 2004).

Brinza et al (2007) afirmam que em pH menor 3 a capacidade de captação diminui porque os íons hidrogênio e metal estão competindo com os sítios de ligação. Alguns pesquisadores confirmam essa afirmação que em valores de pH mais baixos de 3, a capacidade de absorção de metais pesados por microalgas é menor, principalmente por causa da competição entre prótons e íons de metais pesados para os sítios de ligação do biossorvente (PRIYADARSHANI et al, 2011; ZHAO et al, 2013).

Enquanto acima de pH 6.5, íons metálicos tendem a precipitar como hidróxidos, portanto apenas uma baixa quantidade de metais pesados permanece em solução e podem ser retidos por interações com grupos funcionais das microalgas, por isso sendo necessário determinar o pH ideal para interações metal-algas (BRINZA et al, 2007). Aksu (2001) relatou uma maior capacidade de captação de Cd de *C. vulgaris* ocorrendo em pH 4.0, e que o aumento adicional de pH causou um declínio na capacidade de captação de metal.

Especificando essa relação da variação do pH com capacidade de adsorção pelas microalgas, por exemplo em um pH baixo existem muitos H^+ na solução, e a maior concentração de H^+ compete com Cd^{2+} pela ligação à sítios com carga negativa na superfície da biomassa. Esta competição entre H^+ e Cd^{2+} torna esses sites ativos indisponíveis para Cd^{2+} (SARI; TUZEN, 2008).

Quando houver o aumento de pH 3 para pH 8, há um aumento da adsorção de Cd^{2+} , que pode ser atribuído ao aumento da atração eletrostática entre íons de Cd^{2+} de carga positiva e sítios de ligação carregados negativamente de grupos presentes na superfície celular, tais como carboxilato, fosfato e grupos amino (ADHIYA et al, 2002). No entanto, há uma diminuição na captação de Cd em pH alcalino como por exemplo pH 9, que pode ser atribuído à formação de um complexo de metal, como Cd-OH, que pode competir com sítios de ligação funcionais para íons metálicos e reduzir a disponibilidade de adsorção de Cd (RAO et al., 2005; KUMAR et al., 2006).

No que se refere a força iônica, Dwivedi (2012) observou aumento na eficiência de remoção, com diminuição da força iônica. Em um pH particular, o número de grupos funcionais é fixado, no entanto, os locais disponíveis para a absorção de íons metálicos diminuem com o aumento da força iônica, como resultado, a remoção de íons seria menor com maior força iônica (DWIVEDI, 2012). No caso de biorrediação de metais pesados por algas, a presença de altas concentrações de cátions monovalentes (Na^+ e

K^+) causam um aumento na força iônica de um efluente, sendo assim, diminui a capacidade de bioadsorção de metal pesado da biomassa (MEHTA; GAUR, 2005).

Já a temperatura afeta vários fatores importantes para a bioadsorção de íons metálicos, incluindo a estabilidade de espécies de íons metálicos, os ligantes e o complexo de ligação, bem como a solubilidade dos íons metálicos (KUMAR et al, 2015). Ainda de acordo com Elder (1989), a temperatura exerce um efeito importante na especiação do metal, porque a maioria das taxas de reação química é altamente sensível às mudanças de temperatura. Lau et al. (1999) afirmam que de forma geral, temperaturas mais altas favorecem uma maior solubilidade de íons metálicos em uma solução e, portanto, reduzem a bioadsorção de íons metálicos.

3 PROBLEMA

A biomassa em pó utilizada como suplementação alimentar das microalgas *Chlorella pyreïnodosa* e *Spirulina maxima* podem ser utilizadas para adsorver Cd, Fe e Pb de efluentes industriais e essa capacidade depende da concentração dos contaminantes testados e da variação de pH?

4 HIPÓTESE

A biomassa em pó utilizada como suplementação alimentar das microalgas *Chlorella pyreïnodosa* e *Spirulina maxima* podem ser utilizadas para adsorver Cd, Fe e Pb de efluentes industriais e essa capacidade sofre influência da concentração dos contaminantes testados e da variação de pH.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivos gerais

Avaliar a capacidade da biomassa utilizada para suplementação alimentar das microalgas *Chlorella pyreïnodosa* e *Spirulina máxima* como forma de adsorver Cd, Fe e Pb de efluentes industriais, em concentrações diferentes de contaminantes e em pHs diferentes.

5.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do pH no processo de biorremediação da biomassa de microalgas.
- Comparar qual das duas espécies investigadas possui é a mais indicada em adsorver os contaminantes inorgânicos nas variações de pH testado.
- Determinar a quantidade de Pb, Cd e Fe que a biomassa de ambas as microalgas adsorveu.
- Verificar a influência de três diferentes concentrações de Cd, Fe e Pb em três diferentes pHs (3, 6, 9) na solução.

REFERÊNCIAS GERAIS

ABREU, F.; COSTA, P.; BRONDI, A.; PILAU, E.; GOZZO, F.; EBERLIN, M.; TREVISAN, M.; GARCIA, J. Effects of Cadmium and Copper Biosorption on *Chlorella vulgaris*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 93, n. 4, 2014.

ADHIYA, J.; CAI, X.; SAYRE, R., T.; TRAINA, S., J.; Binding of aqueous cadmium by the lyophilized biomass of *Chlamydomonas reinhardtii*. **Colloid Surf**, v. 210, n. 1, 2002.

AGUILERA, A.; AMILS, R. Tolerance to cadmium in *Chlamydomonas* sp. (Chlorophyta) strains isolated from an extreme acidic environment, the Tinto River (SW, Spain). **Aquatic Toxicology**, v. 75, 2005.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T., V.; KANAMADI, R., D.; Biosorption of heavy metals. **Res. J. Chem. Environ**, v. 7, n. 4, 2003.

AHLUWALIA, S., S.; GOYAL, D.; Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresour. Technol.**, v. 98, 2007.

AHMAD, A.; BHAT, A., H.; BUANG, A. Biosorption of Transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and Equilibrium Modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, n. 10, 2018.

AHMED, I.; IQBAL, H., M., N.; DHAMA, K.; Enzyme-based biodegradation of hazardous pollutants—An overview. **J. Exp. Biol. Agric. Sci**, v. 5, 2017.

AHTIAINEN, J.; VALO, R.; JÄRVINEN, M.; JOUTTI, A. Microbial toxicity tests and chemical analysis as monitoring parameters at composting of creosotecontaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 53, n. 3, 2002.

AIT, K., A.; BENMMAAMAR, F.; MOSBAH, M., F.; AMIRA, A. Effect of co-doping by Pb and La on structural and magnetic properties of Bi2212 superconducting ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 100, n. 9, 2009.

AKITO, M.; SHINICHIRO, Y.; AKIHIRO, H.; MICHIAKI, K.; IKUKO, S.; AKIHIDE, T.; HIROKATSU, A. Reevaluation of Minamata Bay, 25 years after the dredging of mercury-polluted sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 89, 2014.

AKSU, Z.; Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Sep. Purif. Techno**, v. 21, n. 3, 2001.

ALEXANDER, B., H.; CHECKOWAY, H.; VAN NETTEN, C.; MULLER, C., H.; EWERS, T., G.; KAUFMAN, J., D.; MUELLER, B., A.; VAUGHAN, T., L.; FAUSTMAN, E., M. Semen quality of men employed at a lead smelter. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 53, n. 6, 1996.

ALIMOHAMADI, M.; ABOLHAMD, G.; KESHTKAR, A. Pb (II) and Cu (II) biosorption on *Rhizopus arrhizus* modeling mono- and multi-component systems. **Minerals Engineering**, v. 18, 2005.

ALLOWAY, B., J. **Heavy Metals in Soils**, 2 ed London, Blackie Acad, 1995. 386 p.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G., Z.; Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **J. Mol. Liq.**, v. 209, 2015.

ANDREWS, N., C.; SCHMIDT, P., J. Iron homeostasis. **Annual Review of Physiology**, v., 69, 2007.

ANIRUDHAN, T., S.; JALAJAMONY, S.; SREEKUMARI, S., S.; Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites, **Appl. Clay Sci.**, v. 65, 2012.

ANTUNES, W., M.; LUNA, A., S.; HENRIQUES, C., A.; DACOSTA, A., C., A.; An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. **Electron. J. Biotechnol.**, v. 6, n. 3, 2003.

ASAGBA, S., O.; ERIYAMREMU, G., E. Oral cadmium exposure alters haematological and liver function parameters of rats fed a Nigerianlike diet. **Journal of Nutritional and Environmental Medicine**, v. 16, n. 3, 2007.

ATKINSON, D.; CIOTTI, B., J.; MONTAGNES, D., J., S. Protists decrease in size linearly with temperature: ca. 2.5% degrees C(-1). **Proceedings. Biological Sciences**, v. 270, 2003.

AZIMI, A.; AZARI, A., REZAKAZEMI, M.; ANSARPOUR, M.; Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review, **Chem Bio Eng Rev.**, v. 4, 2017.

- BABU, B., R.; PARANDE, A., K.; BASHA, C., A. Electrical and electronic waste: a global environmental problem. **Waste Management Research**, v. 25, n. 4, 2007.
- BAGCHI, D.; BAGCHI, M.; HASSOUN, E.; STOHS, S. Cadmium-induced excretion of urinary lipid metabolites, DNA damage, glutathione depletion, and hepatic lipid peroxidation in sprague-dawley rats. **Biological Trace Element Research**, v. 52, n. 2, 1996.
- BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, J., M.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B., D.; IQBAL, H., M., N.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R.; Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation—A review. **Sci. Total Environ**, v. 612, 2018.
- BARTOLOMÉ, M., C.; CORTÉS, A., A.; SÁN-CHEZ-FORTÚN, A.; GARNICA-ROMO, M., G.; SÁNCHEZ-CARRILLO, S.; SÁNCHEZ-FOR-TÚN. S.; Morphological and physiological changes exhibited by a Cd-resistant *Dictyosphaerium chlorelloides* strain and its cadmium removal capacity. **International Journal of Phytoremediation**, v. 18, 2016.
- BAS'CIK -REMISIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, E.; LABUDA, K.; TUKAJ, Z. The effect of Zn and Mn on the toxicity of Cd to the green microalga *Desmodesmus armatus* cultured at ambient and elevated (2%) CO₂ concentrations. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 18, 2009.
- BELLINGER, D.; LEVITON, A.; SLOMAN, J. Antecedents and correlates of improved cognitive performance in children exposed in utero to low levels of lead. **Environmental health perspectives**, v. 89, 1990.
- BHUTTA, M., K., S.; OMAR, A.; YANG, X. Electronic waste: a growing concern in today's environment. **Economics Research International**, v. 2011, 2011.
- BICUDO, C., E., M.; MENEZES, M. **Gênero de Algas de Água Continentais do Brasil - chave para identificação e descrições**. 2 ed. São Paulo: RiMa, 2006. p. 489.
- BILAL, M.; RASHEED, T.; SOSA-HERNÁNDEZ, J., E.; RAZA, A.; NABEEL, F.; IQBAL, H., M., N.; Biosorption: An Interplay between Marine Algae and Potentially Toxic Elements—A Review. **Marine Drugs**, v. 16, n° 65, 2018.
- BISHNOI, N., R.; PANT, A.; GARIMA, P.; Biosorption of copper from aqueous solution using algal biomass. **J. Sci. Ind. Res.**, v. 63, 2004.

BOTEBOL, H.; SUTAK, R.; SCHEIBER, I.; BLAISEAU, P.; BOUGET, F.; CAMADRO, J.; LESUISSE, E. Different iron sources to study the physiology and biochemistry of iron metabolism in marine micro-algae. **BioMetals**, v. 27, n. 1, 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 12 de janeiro 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 12 de janeiro 2019.

BRIAT, J-F.; CURIE, C.; GAYMARD, F. Iron utilization and metabolism in plants. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 10, n. 3, 2007.

BRINZA, L.; DRING, M., J.; GAVRILESCU, M.; Marine micro and macro algal species as biosorbents for heavy metals. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 6, n. 3, 2007.

BULGARIU, L.; GAVRILESCU, M.; Bioremediation of Heavy Metals by Microalgae. In: KIM, S.; **Handbook of Marine Microalgae**. 1º ed. Oxford: editora Springer, 2015. p. 457-467.

CHAN, J., K.; WONG, M., H. A review of environmental fate, body burdens, and human health risk assessment of PCDD/Fs at two typical electronic waste recycling sites in China. **Science of the Total Environment**, v. 363-464, 2013.

CHATER, S.; DOUKI, T.; FAVIER, A.; SAKLY, M.; ABDELMELEK, H. Changes in antioxidant status and biochemical parameters after oral cadmium administration in female rats. **Acta Biologica Hungarica**, v. 60, n. 1, 2009.

CHICK, H. A Study of a Unicellular Green Alga, Occurring in Polluted Water, with Especial Reference to Its Nitrogenous Metabolism. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 71, 1903.

CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A.; GÓRECKA, H.; Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺ ions by blue-green alga *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. **Chemosphere**, v 59, 2005.

CHRISTENSEN, E.; SCHERFIG, J.; DIXON, P, T. Effects of manganese, copper and lead on *Selenastrum capricornutum* and *Chlorella stigmatophora*. **Water Research**, v. 13, n. 1, 1979.

CIFERRI, O.; TIBONI, O.; The biochemistry and industrial potential of Spirulina. **Annual Review of Microbiology**, v. 39, 1985.

D' HALLUIN, M.; RULL-BARRULL, J.; BRETTEL, G.; LABRUGERE, C.; GROGNEC, E., L.; FELPIN, F., X.; Chemically Modified Cellulose Filter Paper for Heavy Metal Remediation in Water. **ACS Sustainable Chem. Eng**, v. 5, n. 2, 2017.

DAO, L., H., T.; BEARDALL, J. Effects of Pb on two green microalgae Chlorella and Scenedesmus: Photosystem II activity and heterogeneity. **Algal Research**, v. 16, 2016.

DAS, P.; SAMANTARAY, S.; ROUT, G., R. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. **Environmental Pollution**, v. 98, 1997.

DAVARI, M.; RAHNEMAIE, R.; HOMAEE, M.; Competitive adsorption-desorption reactions of two hazardous heavy metals in contaminated soils. **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, 2015.

DAVIS, T., VOLESKY, B.; MUCCIB, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Res.**, v. 37, 2003.

DEBELIUS, B.; FORJA, J., M.; DELVALLS, Á.; LUBIÁN, L., M. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 72, n. 5, 2009.

DENG, L., P.; SU, Y., Y.; SU, H.; WANG, X., T.; ZHU, X., B.; Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae Cladophora fascicularis. **Journal Hazardous Materials**, v. 143, 2007.

DIEP, P.; MAHADEVAN, R.; YAKUNIN A. Heavy Metal Removal by Bioaccumulation Using Genetically Engineered Microorganisms. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 6, 2018

DÖNMEZ, G., Ç.; AKSU, Z.; ÖZTÜRK, A.; KUTSAL, T.; A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. **Process Biochem**, v. 34, n. 9, 1999.

DORR, F.; GUARATINI, T.; CARDOSO, K., H., M.; PAVANELLI, D., M.; COLEPICCOLO, P.; PINTO, E. Toxicologia Ambiental. In: OGA, S.; CAMARGO, M., M., A.; BATISTUZZO, J., A., O. (Coords). **Fundamentos de Toxicologia**. 4^o ed, São Paulo: editora Atheneu, 2014. p. 135-148.

DOSHI, H.; RAY, A.; KOTHARI, I., L.; GAMI, B.; Spectroscopic and scanning electron microscopy studies of bioaccumulation of pollutants by algae. **Curr. Microbiol**, v. 53, n. 2, 2006.

DUARTE, R., P., S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, 2000.

DWIVEDI, S.; Bioremediation of heavy metal by algae: current and future perspective. **J. Adv. Lab. Res. Biol.**, v. 1, 2012.

ELDER, J., F.; Metal biogeochemistry in surface-water systems – a review of principles and concepts. **U.S. Geol. Surv. Circ.** v.101, n. 43, 1989.

ERCAL, N.; GURER-ORHAN, H.; AYKIN-BURNS, N. Toxic metals and oxidative stress part I: mechanisms involved in metal-induced oxidative damage. **Current topics in Medicinal Chemistry**, v. 1, n. 6, 2001.

ESTEBAN-VASALLO, M., D.; ARAGONES, N.; POLLAN, M.; LOPEZ-ABENTE, G.; PEREZ-GOMEZ, B. Mercury, Cadmium, and Lead Levels in Human Placenta: A Systematic Review. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, n.10, 2012.

FRERY, N.; NESSMANN, C.; GIRARD, F.; LAFOND, J.; MOREAU, T.; BLOT, P. Environmental exposure to cadmium and human birthweight. **Toxicology**, v. 79, 1993.

GADD, G., M.; Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. **Experientia**, v. 46, 1990.

GANIYU, S., O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C., A.; Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, n. 5, 2018.

GAO, R.; WANG, J.; Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. **J. Hazard.Mater**, v. 145, 2007.

GARDEA-TORRESDEY, J., L.; BECKERHAPAK, M., K.; HOSEA, J., M.; DARNALL, D., W.; Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. **Environ. Sci. Technol.** v. 24, n. (9) 1990.

GILARDI, G.; NARDO, G., D.; Heme iron centers in cytochrome P450: structure and catalytic activity. **Rend. Fis. Acc. Lincei**, v. 28, 2017.

GODT, J.; SCHEIDIG, F.; GROSSE-SIESTRUP, C.; ESCHE V.; BRANDENBURG P.; REICH, A.; GRONEBERG, D., A. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, v. 1, n. 1, 2006.

GRANT, K.; GOLDIZEN, F., C.; SLY, P., D.; BRUNE, M.; NEIRA, M.; MARTIN, V., D., B.; NORMAN, R., E. Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. **The Lancet Global Health**, v. 1, n. 6, 2013.

GREENE, R., M.; GEIDER, R., J.; KOLBER, Z.; FALKOWSKI, P., G. Iron-induced changes in light harvesting and photochemical energy-conversion processes in eukaryotic marine-algae. **Plant Physiology**, v. 100 n. 2, 1992.

GUPTA, S.; ATHAR, M.; BEHARI, J., R., SRIVASTAVA, R., C. Cadmium-mediated induction of cellular defence mechanism: a novel example for the development of adaptive response against a toxicant. **Industrial Health**, v. 29, n. 1, 1991.

GUPTA, V., K.; RASTOGI, A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, 2008.

HALA, Y.; SYAHRUL, M.; SURYATI, E.; TABA, P.; SOEKAMTO, N., H.; Biosorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} in a two-metal system by *Nannochloropsis salina*. **European Chemical Bulletin**, v. 2, n. 5, 2013.

HARADA, M. Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 25, n. 1, 1995.

HARTE J.; HOLDREN, C.; SCHNEIDER, R.; SHIRLEY, C. A guide to commonly encountered toxics. In: HARTE, J.; HOLDREN, C.; SCHNEIDER, R.; SHIRLEY, C. (eds.) **Toxics A to Z – a guide to everyday pollution hazards**. 1 ed Berkeley: University of California Press, 1991. p. 244–247.

HEIDARI, M., GERAMI, S., H.; BASSETT, B.; GRAHAM, R., M.; CHUA, A., C., G.; ARYAL, R.; HOUSE, M., J.; COLLINGWOOD, J., F.; BETTENCOURT, C.; HOULDEN, H.; RYTEN, M.; OLYNYK, J., K.; TRINDER, D.; JOHNSTONE, D., M.; MILWARD, E.,

A. Pathological relationships involving iron and myelin may constitute a shared mechanism linking various rare and common brain diseases. **Rare Diseases**, v. 4 n, 1, 2016.

HERRERO, R.; CORDERO, B.; LODEIRO, P.; REY-CASTRO, C.; SASTREDEVICENTE, M., E.; Interactions of cádmium (II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. **Marine Chem.**, v. 99, 2006.

HESSLER, A. The effects of lead on algae. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 3, 1974.

HOGLE, S., L.; BARBEAU, K., A.; GLEDHILL, M.; Heme in the marine environment: from cells to the iron cycle. **Metallomics**, v. 6, 2014.

HONG, K., S.; LEE, H., M.; BAE, J., S.; HA, M., G.; JIN, J., S.; HONG, T., E.; KIM, J., P.; JEONG, E., D.; Removal of heavy metal ions by using calcium carbonate extracted from starfish treated by protease and amylase. **J. Anal. Sci. Technol**, v. 2, 2011.

HOSHINA, R.; KATO, Y.; KAMAKO, S.; IMAMURA, N. Genetic evidence of "American" and "European" type symbiotic algae of *Paramecium bursaria* Ehrenberg. **Plant Biology**, v. 7, n. 5, 2005.

HSU, P., C.; LIU, M., Y.; HSU, C., C.; CHEN, L., Y.; GUO, Y., L. Lead exposure causes generation of reactive oxygen species and functional impairment in rat sperm. **Toxicology**, v. 122, n. 1, 1997.

HUANG, H.; CHEN, J.; LU, H.; ZHOU, M.; CHAI, Z.; HU, Y. Iron-induced generation of mitochondrial ROS depends on AMPK activity. **Biometals**, v. 30, 2017.

HUSS, V., A., R.; SCHARPFE, T., K.; KESSLER, E. Deoxyribonucleic acid reassociation in the taxonomy of the genus *Chlorella*. **Archives of Microbiology**, v.152, n. 5, 1989.

IGIRI, B., E.; OKODUWA, S., I., R.; IDOKO, G., O.; AKABUOGU, E., P.; ADEYI, A., O.; EJIUGU, I., K.; Toxicity and Bioremediation of Heavy Metals Contaminated Ecosystem from Tannery Wastewater: A Review. **Journal of Toxicology**, v. 1, 2018.

INDHUMATHI, P.; SYED, S., P., S.; SHOBA, U., S.; SARASWATHY, C., P.; There moval of chromium from aqueous solution by using green microalgae. **J. Chem. Pharm. Res**, v.6, n. 6, 2014.

INTHORN', D.; SIDTITOONA, N.; SILAPANUNTAKULA, S.; INCHAROENSAKDIB, A. Sorption of mercury, cadmium and lead by microalgae. **ScienceAsia**, v. 28, 2002.

IVANOV, A., G.; PARK, Y., I.; MISKIEWICZ, E.; RAVEN, J., A.; HUNER, N., P., A.; OQUIST, G. Iron stress restricts photosynthetic intersystem electron transport in *Synechococcus* sp, PCC 7942. **FEBS Letters**, v. 485, n. 2–3, 2000.

JACQUES, R., J., S.; BENTOII, F., M.; ANTONIOLLIII, Z., I.; CAMARGO, F., A., O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 4, 2007.

JALALI, R.; GHAFOURIAN, H.; ASEF, Y.; DAVARPANAH, S., J.; SEPEHR, S. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, 2002.

JÄRUP, L.; Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, n. 1, 2003.

JEZIERSKA, B.; WITESKA, M. Summary of metal-induced disturbances in fish organism. In: JEZIERSKA, B.; WITESKA, M. (ed) **Metal Toxicity to Fish**. Polônia: Publisher of the University of Podlasie, 2001. p. 214–243.

WILDE, W., E.; BENEMANN, J., R.; Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. **Biotechnol.Adv**, v. 11, n. 4, 1993.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4° ed. CRC Press, 2011. p. 534.

KAGALOU, I.; BEZA, P.; PERDIKARIS, C.; PETRIDIS, D. Effects of copper and lead on microalgae (*Isochrysis galbana*) growth. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 11, 2002.

KELLY, S., A.; HAVRILLA, C., H., M.; BRADY, T., C.; ABRAMO, K., H.; LEVIN, E., D. Oxidative stress in toxicology: Established mammalian and emerging piscine model systems. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, 1998.

KHAN, M., A.; R., A., K.; AJMAL M. Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998-2007): a review. **Journal of International Environmental Application & Science**. v. 3, 2008.

KHAYBULLINA, L., S.; GAYSINA, L., A.; JOHANSEN, J., R.; KRAUTOVÁ, M. Examination of the terrestrial algae of the Great Smoky Mountains National Park, USA. **Fottea**, v. 10, n. 2, 2010.

KIM, H., M.; LEE, E., H.; CHO, H., H.; MOON, Y., H.; Inhibitory effect of mast cell-mediated immediate – type allergic reactions in rats by spirulina. **Biochem Pharmacol**, v. 55, 1998.

KOLA, H.; WILKINSON, K., J. Cadmium uptake by a green alga can be predicted by equilibrium modelling. **Environmental Science & Technology**, v. 39, 2005.

KOMÁREK, J.; FOTT, B. Chlorophyceae (Grünalgen), Ordnung Chlorococcales. **Nordic Journal of Botany**, v. 5, n. 1, 1983.

KUDO, H.; KUDO, K.; UEMURA, M.; KAWAI, S.; Magnesium inhibits cadmium translocation from roots to shoots, rather than the uptake from roots, in barley. **Botany**, v. 93, 2015.

KULAKOVSKAYA, T.; Inorganic polyphosphates and heavy metal resistance in microorganisms. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 34, 2018.

KUMAR, K., S.; DAHMS, H., U.; WON, E.; LEE, J.; SHIN, K.; Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 13, 2015.

KUMAR, S., K.; GANESAN, K.; SUBBARAO, P., V.; Phycoremediation of heavy metals by the three-color forms of *Kappaphycus alvarezii*. **J.Hazard.Mater**, v. 143, 2007.

KUMAR, S., T., J.; BALAVIGNESWARAN, C., K.; VIJAY, M., A.; KUMAR, K., P., S.; Biosorption of lead (II) and chromium (VI) by immobilized cells of microalga *Isochrysis galbana*. **J. Algal Biomass Util**, v. 4, n. 4, 2013.

KUMAR, Y., P.; KING, P.; PRASAD, V., S., R., K. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—A marine green algae. **J. Hazard. Mater**, v. 137, n. 1, 2006.

LANG, F.; ABED, M.; LANG, E.; FOLLER, M.; Oxidative stress and suicidal erythrocyte death. **Forum Review Article**, v. 21, n. 1, 2014.

LEE, Y.; CHANG, S. The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 9, 2011

LI, D.; XU, X.; YU, H.; HAN, X.; Characterization of Pb²⁺ biosorption by psychrotrophic strain *Pseudomonas* sp. I3 isolated from permafrost soil of Mohe wetland in Northeast China, **J. Environ. Manage.**, v. 196, 2017.

LIU, G.; CHAI, X.; SHAO, Y.; HU, L.; XIE, Q.; WU, H. Toxicity of copper, lead, and cadmium on the motility of two marine microalgae *Isochrysis galbana* and *Tetraselmis chui*. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 2, 2011.

LIU, H., W.; WANG, H., Y.; MA, Y., B.; WANG, H., H.; SHI, Y.; Transpiration and metabolism in translocation and accumulation of cadmium in tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L.). **Chemosphere**, v. 144, 2016.

LIVINGSTONE, D., R. Oxidative stress in aquatic organism in relation to pollution and agriculture. **Revue de Medecine Veterinaire**, v. 154, 2003.

LUOMA, S., N.; RAINBOW, P., S. **Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and Lateral Management**. 1 ed. New York: Cambridge University Press, 2008. p. 573.

MALHOTRA, V., K. **Biochemistry for Students**. 10 Edition. Jaypee Brothers Medical Publishers Ltd, New Delhi, India, 1998. p. 662.

MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. **Environment International**, v. 30, 2004.

MARIANO, A.; P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 147 p. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MASALDAN, S.; BUSH, A., I.; DEVOS, D.; ROLLAND, A., S.; MOREAU, C.; Striking while the iron is hot: Iron metabolism and ferroptosis in neurodegeneration. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 133, 2019.

MATHEICKAL, J., T; YU, Q. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiata*. **Water Science & Technology**, v. 34, 1996.

MATSUNAGA, T.; TAKEYAMA, H.; NAKAO, T.; YAMAZAWA, A.; Screening of marine microalgae for bioremediation of cadmium-polluted seawater. **Prog. Ind. Microbiol.**, v. 35, 1999.

MEHTA, S., K.; GAUR, J., P.; Use of algae for removing heavy metal ions from waste water: progress and prospects. **Crit. Rev. Biotechnol.**, v. 25, 2005.

MOFA, A., S.; Plants proving their worth in toxic metal cleanup. **Science**, v. 269, 1995.

MOLAZADEH, P.; KHANJANI, N; RAHIMI, M., R.; NASIRI, A. Adsorption of Lead by Microalgae *Chaetoceros* Sp. and *Chlorella* Sp. from Aqueous Solution. **Journal of Community Health Research**, v.4, n. 2, 2015.

MONTEIRO, C., M.; CASTRO, P., M., L.; MALCATA, F., X. Microalga-Mediated Bioremediation of Heavy Metal-Contaminated Surface Waters. In: KHAN, M. S.; ZAIDI, A.; GOEL, R.; MUSARRAT, J. (coords). **Biomanagement of Metal-Contaminated Soils**. New York: Springer Editora, 2011. p. 365-385.

MONTEIRO, C., M.; CASTRO, P., M.; MALCATA, F., X.; Metal uptake by microalgae: Underlying mechanisms and practical applications. **Biotechnol. Prog**, v. 28, n. 2, 2012.

MONTEIRO, C., M.; MARQUES, A., P., G., C.; CASTRO, P., M., L.; MALCATA, F., X. Characterization of *Desmodesmus pleiomorphus* isolated from a heavy metal-contaminated site: biosorption of zinc. **Biodegradation**, v. 20, 2009.

MOREIRA, F., R.; MOREIRA, J., C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 15, n. 2, 2004.

MUÑOZ, R.; ALVAREZ, M, T.; MUÑOZ, A.; TERRAZAS, E.; GUIEYSSE, B.; MATTIASSON, B. Sequential removal of heavy metal ions and organic pollutants using an algal-bacterial consortium. **Chemosphere**, v. 63, 2006.

MUÑOZ, R.; ALVAREZ, M., T.; MUÑOZ, A.; TERRAZAS, E.; GUIEYSSE, B.; MATTIASSON, B.; Sequential removal of heavy metal ions and organic pollutants using an algal-bacterial consortium. **Chemosphere**, v. 63, 2006.

NASCIMENTO, R., F.; LIMA, A., C., A.; VIDAL, C., B.; MELO, D., Q.; RAULINO, G., S., C.; Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1ªed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p.

NISHIDA, Y. The chemical process of oxidative stress by copper (II) and iron (III) ions in several neurodegenerative disorders. **Monatshefte fur Chemie**, v. 142, 2011

NISHIHARA, N.; HORIIKE, S.; TAKAHASHI, T.; KOSAKA, T.; SHIGENAKA, Y.; HOSOYA, H. Cloning and characterization of endosymbiotic algae isolated from *Paramecium bursaria*. **Protoplasma**, v. 203, n. 1, 1998.

NOEL, S., D.; RAJAN, M., R.; Cyanobacteria as a potential source of phycoremediation from textile industry effluent. **J Bioremed Biodeg**, v. 5, n. 7, 2014.

OBOH, I.; ALUYOR, E.; AUDU, T.; Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions using a biomaterial. **Leonardo J. Sci.**, v. 14, 2009.

ONYANCHA, D.; MAVURA, W.; NGILA, J., C.; ONGOMA, P.; CHACHA, J. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. **Journal Hazardous. Materials**, v. 158, 2008.

OQUIST, G. Effects of low temperature on photosynthesis. **Plant, Cell Environ**, v. 6, n. 4, 1983.

OZDEMIR, G.; CEYHAN, N.; OZTURK, T.; AKIRMAK, F.; COSAR, T.; Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoea* sp. TEM18. **Chem. Eng. J.**, v. 102, 2004.

PARIKH, P., S.; MAZUMDER, S., K.; Capacity of *Azolla pinnata* var. *imbricata* to absorb heavy metals and fluorides from the wastewater of oil and petroleum refining industry at Vadodara, **Int. J. Allied Pract. Res. Rev**, v. 2, 2015.

PAWLIK-SKOWROŃSKA, B. Correlations between toxic Pb effects and production of Pb-induced thiol peptides in the microalga *Stichococcus bacillaris*. **Environmental Pollution**, v. 119, n. 1, 2002.

PAWLIK-SKOWROŃSKA, B. Resistance, accumulation and allocation of zinc in two ecotypes of the green alga *Stigeoclonium tenue* Kütz. coming from habitats of different heavy metal concentrations. **Aquatic Botany**, v. 75, 2003.

PELLEGRINI, M.; LAUGIER, A.; SERGENT, M.; PHAN-TAN-LUU, R.; VALLS, R.; PELLEGRINI, L.; Interactions between the toxicity of the heavy metals cadmium, copper, zinc in combinations and the detoxifying role of calcium in the brown alga *Cystoseira barbata*. **J. Appl. Phycol.** v. 5, 1993.

PEREIRA, A., R., B.; FREITAS, D., A., F. Uso de micro-organismos para a biorremediação de ambientes impactados. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 6, n. 6, 2012.

PERLSTEIN, M., A.; ATTALA, R., A. Neurologic Sequelae of Plumbism in Children. **Clinical Pediatrics**, v. 5., n. 5, 1966.

PHILIPPI JÚNIOR, A.; ROMERO, M. A.; BRUNA, G. C. (Ed.). **Curso de Gestão Ambiental**. 1 ed. Barueri: Manole, 2004. p. 1250.

PINTER, T., B., J.; STILMAN, M.; Kinetics of Zinc and Cadmium Exchanges between Metallothionein. **Biochemistry**, v. 54, 2015

PINTO, S., S.; SOUZA, A., E.; OLIVA, M., A.; PEREIRA, E., G.; Oxidative damage and photosynthetic impairment in tropical rice cultivars upon exposure to excess iron. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 3, 2016

POLJŠAK, B.; FINK, R.; The Protective Role of Antioxidants in the Defence against ROS/RNS-Mediated Environmental Pollution. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 1, 2014.

PRASAD, P., D.; PRASA, P., D. Effect of cadmium, lead and nickel on three freshwater green algae. **Water, Air Soil Pollution**, v. 17, n. 3, 1982.

PRIYADARSHANI, I.; SAHU, D.; RATH, B.; Microalgal bioremediation: current practices and perspectives. **J. Biochem. Technol**, v. 3, n. 3, 2011.

PRÖSCHOLD, T.; DARIENKO, T.; SILVA, P., C.; REISSER, W.; KRIENITZ, L. Systematics of *Zoochlorella* revisited employing an integrative approach. **Environmental microbiology**, v. 13, n. 2, 2011.

PURCHASE, D.; SCHOLE, L., N.; REVITT, D., M.; SHUTES, R., B., E.; Effects of temperature on metal tolerance and the accumulation of Zn and Pb by metal-tolerant fungi isolated from urban runoff treatment wetlands, **J. Appl. Microbiol.**, v. 106, 2009.

RANGSAYATORN, N.; POKETHITIYOOK, P.; UPATHAM, E., S.; LANZA, G., R. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. **Environment International**, v. 30, 2004.

RAO, P., S.; KALYANI, S.; KVN, REDDY, K., V., N., R.; KRISHNAIAH, A.; Comparison of biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by Sphaeroplea algae and acid treated Sphaeroplea algae. **Sep. Sci. Technol**, v. 40, 2005.

REN, G.; JIN, Y.; ZHANG, C.; GU, H.; QU, J.; Characteristics of Bacillus sp. PZ-1 and its biosorption to Pb (II), **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 117, 2015.

REZAEI, H.; Biosorption of chromium by using Spirulina sp. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, 2013.

SADRZADEH, S., M.; SAFFARI, Y. Iron and brain disorders. **American Journal of Clinical Pathology**, 2004.

SAHNI, P.; SHARMA, S.; SINGH, B.; Evaluation and quality assessment of defatted microalgae meal of Chlorella as an alternative food ingredient in cookies. **Nutrition & Food Science**, v. 49, n. 2, 2018.

SAHU, O.; Reduction of organic and inorganic pollutant from wastewater by algae. **Int Lett Nat Sci.**, v. 8, 2014.

SANDBAU, E.; SANDBAU, P.; PULZ, O.; ZIMMERMANN, M.; Heavy metal sorption by marine algae and algal by products. **Acta Biotechnol**, v. 16, n. 2, 1996.

SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, 2008.

SATOSKAR, R., S.; BHANDARKAR, S., D.; AINAPURE, S., S. **Pharmacology and Pharmacotherapeutics**. 6 ed Mumbai: Popular Prakashan, Mumbai, 1999. p. 1013.

SHENG, P., X.; TING, Y., P.; CHEN, J., P.; HONG, L.; Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, 2004.

SETCHELL, GARDNER; 1917 APUD GEITLER, L.; Cyanophyceae. In Rabenhorst's Crypto flora of Germany, Austria and Switzerland. R. Kolkwitz, ed. Academic publishing company, Leipzig, v.14, 1932. p.1-1196.

SEVCIKOVA, M.; MODRA, H.; SLANINOVA, A.; SVOBODOVA, Z. Metals as a cause of oxidative stress in fish: a review. **Veterinarni Medicina**, v. 56, 2011.

- SIEGEL, S., M.; GALUN, M.; SIEGEL, B., Z.; Filamentous fungias metal biosorbents: a review. **Water Air Soil Pollut.** V. 53, 1990.
- SILVERBERG, B., A. Cadmium-induced ultrastructural changes in mitochondria of freshwater green algae. **Phycologia**, v. 15, 1976.
- SINGH, A., K.; MCINTYRE, L., M.; SHERMAN, L., A. Microarray analysis of the genome-wide response to iron deficiency and iron reconstitution in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. **Plant Physiology**, v. 132, n. 4, 2003.
- SINGH, S., P.; SINGH, P. Effect of temperature and light on the growth of algae species: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, 2015.
- ŠKALOUD, P. Species composition and diversity of aero-terrestrial algae and cyanobacteria of the Boreč Hill ventaroles. **Fottea**, v. 9, n. 1, 2009.
- SOARES, E., V.; SOARES, H., M., V., M.; Bioremediation of industrial effluents containing heavy metals using brewing cells of *Saccharomyces cerevisiae* as a green technology: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, 2012.
- SONG, N.; XIE, J.; Iron, Dopamine, and a-Synuclein Interactions in at-Risk Dopaminergic Neurons in Parkinson's Disease. **Neurosci. Bull. April**, v. 34, n. 2., 2018.
- SONG, Q.; LI, J. A review on human health consequences of metals exposure to e-waste in China. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 450-461, 2015.
- SOROKIN, C.; KRAUSS, R., W. Effects of Temperature & Illuminance on *Chlorella* Growth Uncoupled From Cell Division. **Plant Physiology**, v. 37, n. 1, 1962,
- STAEHR, P.; BIRKELAND, M., J. Temperature acclimation of growth, photosynthesis and respiration in two mesophilic phytoplankton species. **Journal of Phycology**, v. 45, n. 6, 2006.
- STOHS, S., J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metals ions. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 2, 1995.
- SUBRAMANIYAM, V.; SUBASHCHANDRABOSE, S., R.; THAVAMANI, P.; CHEN, Z.; KRISHNAMURTI, G., S., R.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Toxicity and bioaccumulation of iron in soil microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 28, n. 5, 2016.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M., P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. **Bioresource Technology**, v. 99, 2008.

SUTAK, R.; BOTEVOL, H.; BLAISEAU, P.; LEGER, T.; BOUGET, F.; CAMADRO, J.; LESUISSE, E. A comparative study of iron uptake mechanisms in marine microalgae: iron binding at the cell surface is a critical step. **Plant Physiology**, v. 160, n. 4, 2012.

TAKEUCHI, T.; MORIKAWA, N.; MATSUMOTO, H.; SHIRAISHI, Y. A pathological study of Minamata disease in Japan. **Acta Neuropathologica**, v. 2, n. 1, 1962.

TELISMAN, S. Reproductive toxicity of low-level lead exposure in men. **Environmental Research**, v. 105, n. 2, 2007.

TERAUCHI, A., M.; PEERS, G.; KOBAYASHI, M., C.; NIYOGI, K., K.; MERCHANT, S., S. Trophic status of *Chlamydomonas reinhardtii* influences the impact of iron deficiency on photosynthesis. **Photosynthesis Research**, v. 105, n. 1, 2010.

TOMASELLI, L. **The microalgal cell**. 1^o ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2004. p. 59.

TORRES, E., M.; HESS, D.; MCNEIL, B., T.; GUY, T.; QUINN, J., C. Impact of inorganic contaminants on microalgae productivity and bioremediation potential. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, 2017.

TUKAJ, Z.; BAS'CIK -REMISIEWICZ, A.; SKOWRON' SKI, T.; TUKAJ, C. Cadmium effect on the growth, photosynthesis, ultrastructure and phytochelatin content of green microalga *Scenedesmus armatus*: a study at low and elevated CO₂ concentration. **Environmental and Experimental Botany**, v. 60, 2007.

TUZEN, M.; SARI, A. Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Cladophora hutchinsiae*) biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, 2010.

VASSILIEV, I., R.; KOLBER, Z.; WYMAN, K., D.; MAUZERALL, D.; SHUKLA, V., K.; FALKOWSKI, P., G. Effects of iron limitation on photosystem-II composition and light utilization in *Dunaliella-Tertiolecta*. **Plant Physiology**, v. 109, n. 3, 1995.

VILAR, V., J., P.; BOTELHO, C., M., S.; BOAVENTURA, R., A., R. Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste, **Process Biochemistry**, v. 40, n. 10, 2005.

VOLESKY, B.; Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boston, USA, 1990, p.408.

VYMAZAL, J. Toxicity and Accumulation of Lead with Respect to Algae and Cyanobacteria: A Review. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 18, n. 5, 1990.

WAN, M.; JIN, X.; XIA, J.; ROSENBERG, J., N.; YU, G.; NIE, Z.; OYLER, G., A.; BETENBAUGH, M., J. The effect of iron on growth, lipid accumulation, and gene expression profile of the freshwater microalga *Chlorella sorokiniana*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, n. 22, 2014.

WANG, J.; CHEN, C.; Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnol. Adv.**, 27, 2008.

WANG, S.; ZHANG, D.; PAN, X. Effects of cadmium on the activities of photosystems of *Chlorella pyrenoidosa* and the protective role of cyclic electron flow. **Chemosphere**, v. 93, n. 2, 2013.

WORKMAN, D., G.; TSATSANIS, A., A.; LEWIS, B., F., W., L.; BOYLE, A., J., P.; MOUSADOUST, C., M.; HETTIARACHCHI, A., N., T.; HUNTER, C., M.; PEERS, A., C., S.; TETARD, C., D.; DUCE, J., A.; Protection from neurodegeneration in the 6-hydroxydopamine (6-OHDA) model of Parkinson's with novel 1-hydroxypyridin-2-one metal chelators. **Metallomics**, v. 7, 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Trace elements in human nutrition and health. **Bulletin of the World Health Organization**, v. 74, n. 3, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION; Guidelines for Drinking-water Quality. 4^{ed}. Switzerland, 2011.

WORMS, I.; SIMON, D., F.; HASSLER, C., S.; WILKINSON, K., J. Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: importance of chemical, biological and physical processes on biouptake. **Biochimie**, v. 88, 2006.

YAKUBU, M.; B. Biological approach to oil spills remediation in the soil. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 24, 2007.

YANCHUANG, Z.; BAOLI, W.; CONGQIANG, L.; YANYOU, W.; Biosorption of trace metals from aqueous multimetal solutions by green microalgae. **Chinese Journal of Geochemistry**, v. 34, n. 4, 2013.

YIN, K.; LV, M.; WANG, M.; WU, Y.; LIAO, C.; ZHANG, W.; CHEN, L.; Simultaneous bioremediation and biodetection of mercury ion through surface display of carboxylesterase E2 from *Pseudomonas aeruginosa* PA1, **Water Res**, v. 103, 2016

YIN, K.; WANG, Q.; LV M.; CHEN, L.; Microorganism remediation strategies towards heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 18, 2018.

YORIFUJI, T.; KASHIMA, S.; SURYADHI, M., A., H.; ABUDUREYIMU, K.; Temporal trends of infant and birth outcomes in Minamata after severe methylmercury exposure. **Environmental Pollution**, v. 231, n. 2, 2017.

YUE, Z., B.; LI, Q.; LI, C., C.; CHEN, T., H.; WANG, J.; Component analysis and heavy metal adsorption ability of extracellular polymeric substances (EPS) from sulfate reducing bacteria, **Bioresour. Technol**, v. 194, 2015.

ZAGATTO, P., BERTOLETTI, E.; Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações. 2º ed. São Carlos: Rima, 2014.

ZAMRI, M., F., M., A.; KAMARUDDIN, M., A.; YUSOFF, M., A.; AZIZ, H., A.; FOO, K., Y.; Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study, **Appl. Water Sci.**, v. 7, 2017.

ZERAATKAR, A., K.; AHMADZADEH, H.; TALEBI, A., F.; MOHEIMANI, N., R.; MCHENRY, M., P.; Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **J. Environ. Manag.**, v. 181, 2016.

ZHAO, Y.; WANG, B.; LIU, C.; WU, Y.; Biosorption of trace metals from aqueous multimetal solutions by green microalgae. **Chin. J. Geochem**, v. 32, n. 4, 2013.

ZHOU, Y., F.; HAYNES, R., J.; A comparison of inorganic solid wastes as adsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration. **Water Air Soil Pollut.**, v. 218, 2011.

Capítulo 2: Adsorption of inorganic contaminants using biomass of *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina maxima* algae

Artigo submetido no periódico "Ecotoxicology"

Qualis A2

Ecotoxicology

Adsorption of inorganic contaminants using biomass of *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina maxima* algae

--Manuscript Draft--

Full Title:	Adsorption of inorganic contaminants using biomass of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> and <i>Spirulina maxima</i> algae
Article Type:	Original Research Article
Keywords:	Aquatic Ecotoxicology; Bioremediation; Adsorption; Microalgae; Heavy Metals; <i>Chlorella pyrenoidosa</i> ; <i>Spirulina maxima</i> ; pH
Corresponding Author:	Otávio Oliveira Nascimento, Master Universidade Federal do Amapá Macapa, Amapá BRAZIL
Corresponding Author's Institution:	Universidade Federal do Amapá
First Author:	Otávio Oliveira Nascimento
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Otávio Oliveira Nascimento, Master
	Alexandro Cezar Florentino, Doctor
	Antônio Ferreira Oliveira, Pos Doctor
	Silvia Mathes Faustino, Doctor
	Lucilene Finoto Viana, Pos Doctor
	Izabelle Rodrigues Lacerda, Graduating
Abstract:	This work aimed to analyze the biomass powder capacity of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> and <i>Spirulina maxima</i> microalgae species in bioremediation of aquatic environments contaminated by cadmium (Cd), iron (Fe) and lead (Pb) by adsorption process. The algae biomass was obtained commercially and had the purpose of food supplementation. In the batch experiments, 3 different concentrations (1X, 10X and 40X) were tested for each of the 3 contaminants s investigated at 3 different pH (pH3, pH6, pH9), with the two species analyzed and the control samples. The experiments used 2 mg / L-1 of biomass. The morphological analysis was performed through SEM. The experiments were performed in triplicate with the temperature being maintained constant at 27 °C ± 1 ° C. The results showed that the microalgae <i>C. pyrenoidosa</i> obtained the best results reaching minimum values of 74%, 87% and 97% for Cd, Fe and Pb respectively.

ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS UTILIZANDO BIOMASSA ALGAL DE *CHLORELLA PYRENOIDOSA* E *SPIRULINA MAXIMA*

Otávio de Oliveira Nascimento¹, Alexandro Cezar Florentino¹, Antônio Ferreira de Oliveira¹, Silvia Maria Mathes Faustino², Izabelle Alexandra Rodrigues Lacerda¹, Lucilene Finoto Viana¹

1 Grupo de Pesquisa de Ecologia e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia Oriental., Laboratório de Absorção Atômica e Bioprospecção, Universidade Federal do Amapá, Brasil.

2 Laboratório de Cultivo de Algas e Bioprospecção, Universidade Federal do Amapá, Brasil.

E-mail: otaoliveiran@gmail.com

Este trabalho teve como objetivo analisar a capacidade da biomassa em pó das microalgas das espécies *Chlorella pyrenoidosa* e *Spirulina maxima* em adsorver cádmio (Cd), ferro (Fe) e chumbo (Pb) de efluentes industriais. A biomassa algal foi obtida comercialmente e tinha como finalidade a suplementação alimentar, ou seja, destinando uma nova finalidade para um produto já existente. Nos experimentos realizados em batelada, foram testadas três variações de concentrações diferentes (1X, 10X e 40X) para cada um dos três contaminantes investigados, em 3 pHs diferentes (pH 3, pH 6, pH 9), com as duas espécies analisadas e a amostra controle. Os experimentos foram conduzidos utilizando-se 2 mg/L⁻¹ de biomassa de ambas as microalgas em pó individualmente para cada amostra testada. Os experimentos foram realizados em triplicata com a temperatura sendo mantida constante em 27 °C ± 1 °C. Os resultados demonstraram que dos três contaminantes testados, apenas o Cd na concentração 1X e 40X foi removido de forma eficiente pelo pó da microalga *C. pyrenoidosa*, entretanto somente em pH ácido. Os demais contaminantes sofreram influência do pH independente da concentração, por isso não obtiveram resultados satisfatórios.

Palavras-chave: Biomassa em Pó, Microalgas, Metais Pesados, Efluentes Industriais.

INTRODUÇÃO

Com o constante crescimento industrial e agrícola objetivando suprir as necessidades da sociedade que se expandem em ritmo acelerada, concomitantemente ocorre a exploração desenfreada dos recursos naturais, gerando preocupação global (KUMAR et al., 2015).

Essa preocupação ocorre pelo aumento da quantidade de resíduos gerados dos processos industriais e agrícolas, com alta capacidade de causar impactos negativos no meio ambiente (AYANGBENRO; BABALOLA, 2017). Entre os principais resíduos gerados pelas atividades humanas com implicações danosas aos ecossistemas, principalmente o ecossistema aquático estão os metais pesados (DIEP; MAHADEVAN; YAKUNIN, 2018).

Os ecossistemas aquáticos estão sujeitos a receber os íons metálicos seja pelo lançamento direto desses íons metálicos sob um corpo d'água ou indiretamente como por exemplo pelo processo de lixiviação, onde esse contaminante é carregado do solo até um corpo d'água ou lençol freático (SINGH et al., 2016).

A grande preocupação está no fato de que a água é um componente essencial à vida, e que a mesma está sendo contaminada a níveis preocupantes, causando prejuízo aos ecossistemas e a saúde humana (KUMAR et al., 2015).

Os metais pesados existem naturalmente, mas as atividades antrópicas elevam sua concentração no meio ambiente, e devido sua propriedade solúveis em solução, não serem biodegradáveis, se dispersarem facilmente pelo meio ambiente através da cadeia alimenta e bioacumulando-se, tornando sua eliminação dificultada (KHAN et al., 2008; SINGH et al., 2016).

A toxicidade dos metais pesados varia para cada espécie de íon metálico, como por exemplo o cádmio (Cd) que é encontrado em depósitos minerais de zinco e chumbo, é utilizado na indústria de fertilizantes, galvanoplastia e baterias. Em contato com o organismo humano causa danos celulares através da geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) (SEVCIKOVA et al. 2011), causando efeitos negativos nos rins na forma de cádmio-metalotioneína (GODT, et al, 2006). Song e Li (2015) encontraram associação entre Cd e a alteração no tamanho e comportamento de neonatos que foram expostos a esse metal pesado.

O chumbo (Pb) é outro metal pesado que apesar de possuir inúmeras aplicações na indústria como produção de combustível, inseticidas, produtos de proteção contra radiação e outros (STOHS; BAGGHI, 1995; AIT et al., 2009), é bastante tóxico para a saúde humana por estar relacionado a formação de EROs (STOHS; BAGGHI, 1995). A formação de EROs pelo Pb está relacionado com alterações hormonais em adultos, problemas neurológicos em crianças e neonatos, assim como problemas renais (MOREIRA; MOREIRA, 2004; SEVCIKOVA et al., 2011, SONG; LI, 2015).

Diferentemente do Cd e Pb, mesmo sendo um metal pesado, o ferro (Fe) possui função biológica conhecida, sendo necessário para a composição de componentes celulares (SEVCIKOVA et al., 2011; BOTEVOL et al., 2014). As pesquisas relacionadas ao Fe de modo geral têm como foco a deficiência de Fe no organismo humano, porém o seu excesso ainda é pouco estudado (BREWER, 2010; SUTAK et al., 2012; SUBRAMANIYAM et al., 2016).

A toxicidade do Fe, assim como os metais pesados descritos anteriormente, está relacionada a sua capacidade de catalisar a formação de EROs através da reação de Fenton (SEVCIKOVA et al. 2011; BOTEVOL, et al., 2014). Pesquisas já realizadas associam o excesso de Fe no organismo humano a doenças neurodegenerativas como o Alzheimer e Parkinson (HEIDARI et al, 2016; HUANG et al., 2017).

Devido a persistência dos metais pesados no ambiente e sua toxicidade para os organismos vivos, vários métodos físicos e químicos são utilizados para descontaminação de efluentes contaminados, mas em vez da completa degradação, eles só alteram sua estrutura química, podendo torná-los ainda mais tóxicos, tendo a capacidade de causar danos mesmo em uma concentração muito baixa (NOEL; RAJAN, 2014).

Assim existe a necessidade de substituir esses métodos tradicionais de remoção, para métodos mais baratos, eficazes e economicamente mais acessíveis, como a biorremediação por método de adsorção. Entre os organismos mais utilizados em processos adsorptivos estão as microalgas, pela sua capacidade de tolerar a toxicidade dos metais pesados, como afinidade a diferentes tipos de íons metálicos (MALIK 2004, DOSHI et al., 2006; TORRES et al., 2017).

Esse estudo objetivou analisar a capacidade de microalgas não-vivas das espécies *Chlorella pyrenoidosa* e *Spirulina maxima* em adsorver Cd, Fe e Pb em diferentes concentrações e pHs. A pesquisa tem como diferencial a utilização de biomassa que é utilizada como suplementação alimentar, ou seja, destinando uma nova finalidade para esse material como forma de tratamento de efluentes industriais. Portanto testar um material que já está disponível no mercado, é acessível, além de ser ecologicamente correto, como forma de sanar os problemas causados pelos metais pesados em efluentes industriais.

MATERIAS E MÉTODOS

Tratamento das amostras

As microalgas não-viva das espécies *Chlorella pyrenoidosa* e *Spirulina maxima* produzidas pela empresa SUZHOU VITAJIOY BIO-TECH CO., LTD foram adquiridas comercialmente do segmento de suplementação alimentar na forma de pó. Foram realizadas análises taxonômicas no laboratório de Bioprospecção de Cultivo de Algas (LABCAL) da Universidade Federal do Amapá (UNIFAP) para confirmar se as espécies adquiridas para a pesquisa são de fato as espécies que a empresa comercializa.

As microalgas foram lavadas com água destilada para remoção de partículas e sais estranhos, e secadas em estufa a 60 ° C por 72 horas (MOLAZADEH et al, 2015; AL-HOMAIDAN et al., 2016). Após a secagem da biomassa, ela foi peneirada até obter-se partículas entre 120 a 170 mesh. Finalizado tratamento da biomassa, as amostras foram acondicionadas em recipientes herméticos e em temperatura ambiente (AL-HOMAIDAN et al., 2016).

Preparação do íon metálico

As faixas de concentração dos íons metálicos foram utilizadas conforme tabela 1. Todos os íons metálicos utilizados foram de grau analítico e totalmente solubilizados antes da introdução no sistema experimental (AL-HOMAIDAN et al., 2016; SHI et al., 2017).

Tabela 1 Contaminantes inorgânicos e as concentrações utilizadas na pesquisa em 1X, 10X e 40X de solução padrão

CONTAMINANTE	FONTE	1X, mg L ⁻¹	10X, mg L ⁻¹	40X, mg L ⁻¹
CÁDMIO (Cd)	CdSO ₄	0,015	0,15	0,6
FERRO (Fe)	Fe ₂ O ₃	0,5	5	20
CHUMBO (Pb)	PbSO ₄	0,054	0,54	2,16

A solução do íon metálico foi preparada dissolvendo-se a solução-padrão de CdSO₄, Fe₂O₃ e PbSO₄ individualmente em um frasco cônico de 1000 ml com água deionizada. Após a diluição das concentrações dos íons metálicos, foi colocada à biomassa individualmente em cada frasco contendo 2 mg/L das espécies selecionadas, após esse procedimento foi feito o ajuste do pH conforme a definição dos três valores de pHs pré-estabelecidos (pH 3, pH 6 e pH 9) usando NaOH a 1M e HCl a 1M.

Após esse procedimento, a solução contida no frasco do tipo cônico de 1000 ml foi transferida para frascos do tipo cônico de 200 ml conforme figura 1, contendo 100 ml de solução contendo os metais pesados e a biomassa (ZHOU et al., 2012; MOLAZADEH et al., 2015; AL-HOMAIDAN et al., 2016) O experimento possui amostras de controles que não contém biomassa, para posterior análise dos reais efeitos da relação entre as concentrações de metal pesado e o pH. O experimento foi realizado em triplicata, totalizando 243 amostras.

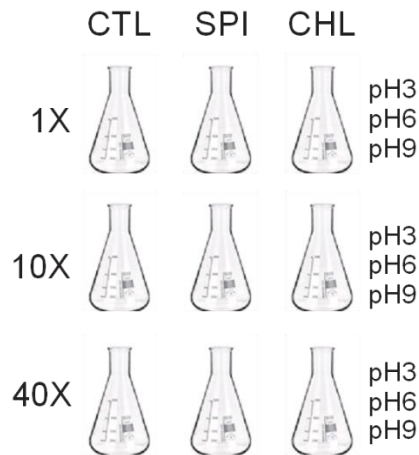


Figura 1 Desenho amostral do experimento realizado (CTL – Controle; SPI – *Spirulina maxima*; CHL – *Chlorella pyrenoidosa*)

Antes do experimento, todos os recipientes de vidro e plástico utilizados foram limpos e embebidos em HNO₃ a 10% (v/v) durante pelo menos 24 horas. Após esse período os recipientes foram cuidadosamente lavados com água deionizada (SHI et al., 2017).

Experimento de adsorção em lote

As amostras preparadas foram agitadas em uma incubadora orbital a 150 rpm durante 180 minutos, com a temperatura controlada a 27 °C ± 1 °C (ZHOU et al., 2012; AL-HOMAIDAN et al., 2016; MESENGUER et al., 2016). Após esse período, as amostras foram retiradas da incubadora e em seguida foram filtradas utilizando-se filtro millipore de 0,45 mm, separando-se a biomassa da solução (AL-HOMAIDAN et al., 2016; MESENGUER et al., 2016; SHI et al., 2017).

Após o processo de separação da biomassa da solução, a mesma foi secada novamente por 24 horas em estufa a 60 °C. Tanto a biomassa separada quanto a solução foram identificadas e armazenadas para posterior análise. Os experimentos foram conduzidos sob diferentes

condições de pHs e concentrações dos contaminantes com o objetivo de testar em quais condições as microalgas se comportam de forma mais eficiente.

Determinação das concentrações dos contaminantes inorgânicos

As amostras da solução armazenadas foram analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica de chama (F-AAS), SHIMADZU, modelo AA-6300, do laboratório de Absorção Atômica e Bioprospecção (LAAB) da Universidade Federal do Amapá, para determinação das concentrações de Cd, Fe e Pb (ZHOU et al., 2012; SHI et al., 2017). Para a validação do método, todos os processos seguiram as normas estabelecidas pelo fabricante.

A quantificação dos íons metálicos por meio do F-AAS é de fundamental importância, pela possibilidade de quantificar a concentração desses contaminantes na solução em que as microalgas tiveram contato e com o controle, assim podendo correlacionar a capacidade de adsorção da biomassa algal.

Análise de Eficiência de Adsorção

A concentração dos contaminantes inorgânicos adsorvidos pode ser calculada pela equação 1 e a eficiência de remoção foi determinada pela equação 2 (MOLAZADEH, et al 2015).

$$C_a = C_i - C_f \quad (1)$$

$$Er = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde, C_a é a concentração adsorvida, C_i é a concentração inicial, C_f é a concentração final, e Er é a eficiência de remoção.

Análise estatística

Para avaliar a capacidade adsorptiva das microalgas, foi utilizado a Análise de Variância (ANOVA) One Way entre os contaminantes inorgânicos, e as diferentes concentrações dos metais pesados e os diferentes valores de pHs. Foi aplicado uma análise post hoc de comparação múltipla de Tukey, possibilitando identificar as diferenças entre as variáveis, as biomassas e o controle. Todas as análises estatísticas foram realizadas no software estatístico R 3.4.0 (R CORE TEAM, 2018). Os dados foram apresentados com a média \pm desvio padrão e foram consideradas diferenças significativas com valor de $p < 0,05$.

RESULTADOS

Adsorção de Cd

Os resultados (figura 2a) mostram que na concentração Cd 1X ($F_{[8,18]}=6,86, p<0,001$) houve variação nos pH 3 com a *C. pyrenoidosa* se diferenciando ($p<0,05$) dos outros tratamentos. No pH 6 *S. maxima* apresentou uma concentração maior que *C. pyrenoidosa* e o Controle ($p<0,05$). No pH 9 não foi encontrada nenhuma diferença ($p>0,05$) entre os tratamentos. A concentração 10X ($F_{[8,18]}=1,01, p=0,462$) não apresentou diferenças ($p>0,05$) entre os tratamentos e os três pHs analisados.

Na concentração 40X ($F_{[8,18]}=69,84, p<0,01$) (Figura 2c) foi encontrada diferença ($p<0,05$) em todos os pHs analisados, com o Controle se diferenciando dos demais tratamentos no pH 3 ($p<0,05$). No pH 6 todos os tratamentos diferenciaram-se entre si ($p<0,05$). No pH 9 o tratamento utilizando *C. pyrenoidosa* diferenciou-se dos demais ($p<0,05$).

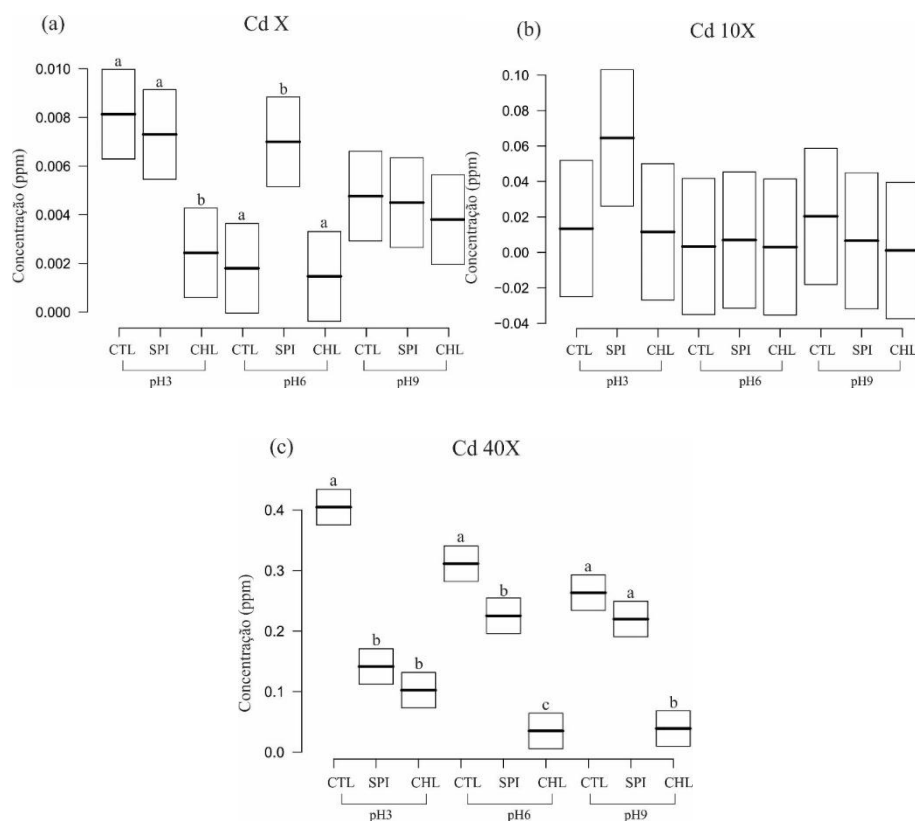


Figura 2 Gráfico de caixa apresentando a média e o intervalo de confiança entre cada concentração de Cd (a, b, c) em cada pH analisado (CTL – controle; SPI – *Spirulina maxima*; CHL – *Chlorella pyrenoidosa*). *Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$) enquanto letras iguais não indicam diferenças ($p>0,05$)

Adsorção de Fe

A concentração Fe 1X ($F_{[8,18]}=168,2, p<0,01$) (Figura 3a) apresentou diferenças ($p<0,05$) entre os tratamentos e em todos os pHs analisados, sendo que em pH 3 o tratamento com *C. pyrenoidosa* foi encontrado menor quantidade de ferro, mas no pH 6 e 9 a menor quantidade de ferro foi encontrada na amostra controle. Na concentração 10X ($F_{[8,18]}=18,9, p<0,01$) (Figura 3b) não foi observada diferenças significativas ($p>0,05$) entre os tratamentos no pH 3, porém foi encontrada diferenças ($p<0,05$) para *C. pyrenoidosa* e a *S. maxima* para todos os tratamentos nos pHs 6 e 9 respectivamente.

Na concentração 40X ($F_{[8,18]}=52,96, p<0,01$) (Figura 3c) foi observado diferença ($p<0,05$) para *C. pyrenoidosa* em relação ao demais tratamentos em pH 3. No pH 6 foi encontrada diferença ($p<0,05$) do Controle para os demais tratamentos. No pH 9 não foi observada diferença entre os outros tratamentos testados.

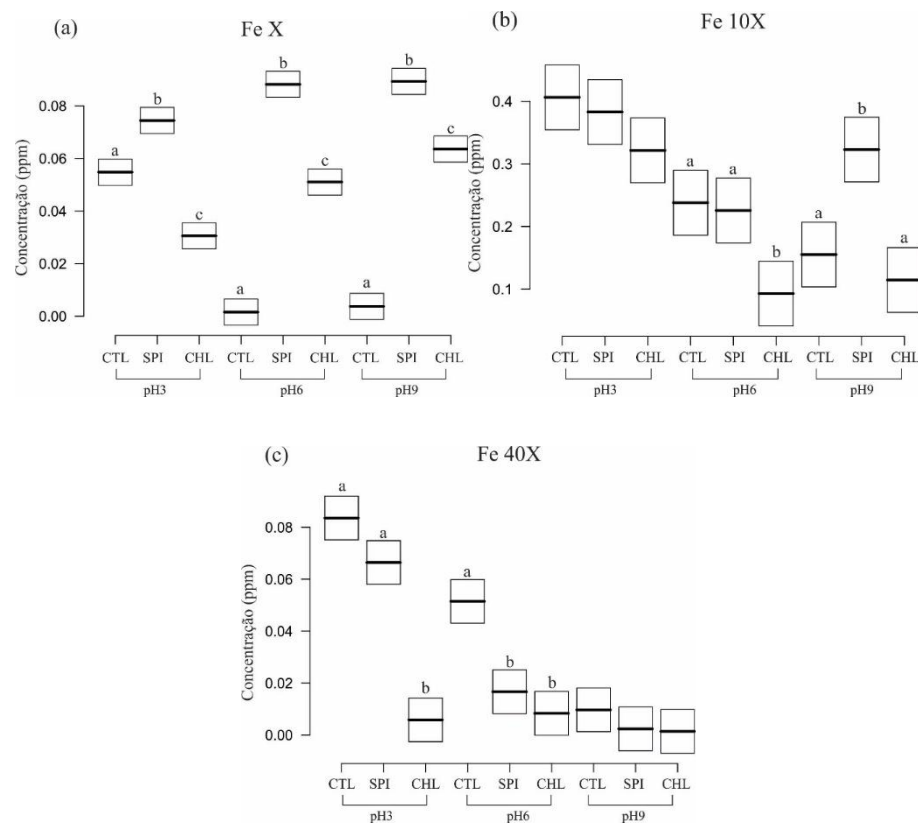


Figura 3 Gráfico de caixa apresentando a média e o intervalo de confiança entre cada concentração de Fe (a, b, c) em cada pH analisado (CTL – controle; SPI – *Spirulina maxima*; CHL – *Chlorella pyrenoidosa*). *Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p<0,05$) enquanto letras iguais não indicam diferenças ($p>0,05$).

Adsorção de Pb

Os resultados encontrados pelas análises estatísticas mostram que na concentração Pb 1X ($F_{[8,18]}=2,208$, $p=0,07$) (Figura 4a) não foi identificada nenhuma diferença ($p<0,05$) entre os tratamentos em nenhum dos tratamentos testados. Na concentração Pb 10X ($F_{[8,18]}=25,17$, $p<0,01$) (Figura 4b) houve diferença significativa ($p<0,05$) entre o controle e os demais tratamentos no pH 3. No pH 6 houve diferença significativa ($p<0,05$) entre o controle e a *C. pyrenoidosa*, mas ambos sendo insignificantes ($p>0,05$) em relação a *S. maxima*.

Já no pH 9 não foi identificada diferença ($p>0,05$) entre os tratamentos testados. Na concentração Pb 40X ($F_{[8,18]}=25,3$, $p<0,01$) (Figura 4c), no pH 3 houve diferença ($p<0,05$) entre o controle e os outros tratamentos. No pH 6 não foi identificada nenhuma diferença ($p>0,05$) entre os tratamentos, mas no pH 9 foi encontrada diferença ($p<0,05$) entre a *C. pyrenoidosa* e os outros tratamentos.

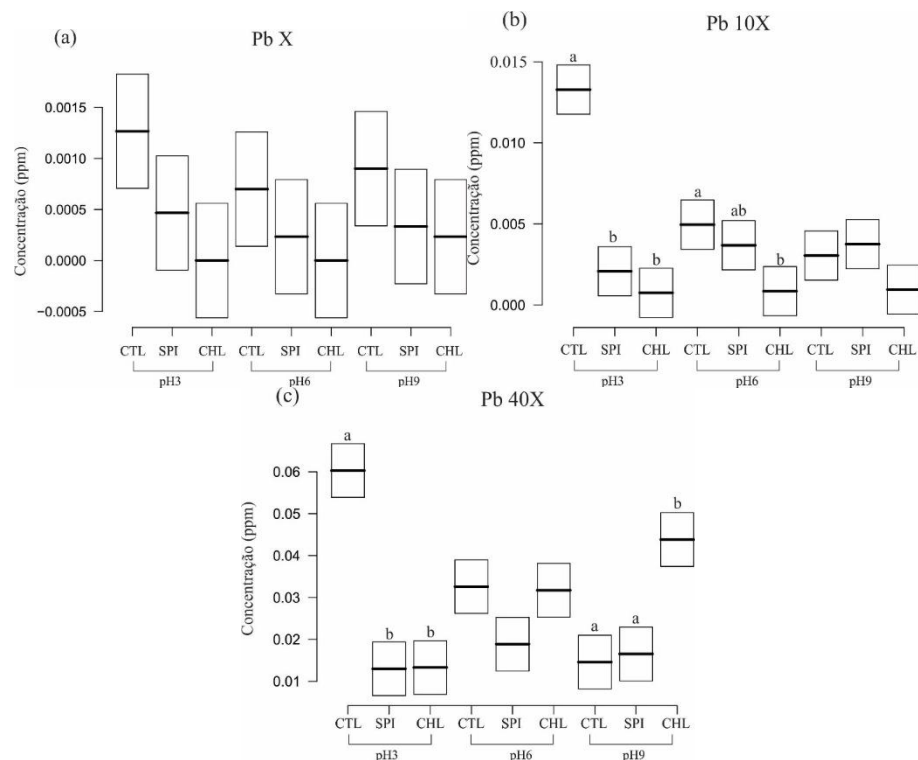


Figura 4 Gráfico de caixa apresentando a média e o intervalo de confiança entre cada concentração de Pb (a, b, c) em cada pH analisado (CTL – controle; SPI – Spirulina maxima; CHL – Chlorella pyrenoidosa). *Letras diferentes indicam diferenças estatísticas significativas ($p<0,05$) enquanto letras iguais não indicam diferenças ($p>0,05$).

DISCUSSÕES

A eficácia dos processos de biorremediação por microalgas não-vivas podem ser influenciadas por fatores ambientais como pH, temperatura e força iônica. Indhumanti et al (2014) afirmam que o pH influencia a biossorção de íons de metais pesados, alterando a carga de grupos funcionais na superfície celular.

Ainda segundo MONTEIRO et al (2012) a dependência do pH da absorção de metal está intimamente relacionada à química estrutural em solução, bem como às propriedades ácido-base de vários grupos funcionais na superfície da célula de microalgas. Nesse sentido, o estudo utilizou o pH como principal variável testada na influência da eficiência na adsorção das microalgas.

Das microalgas estudadas, a *C. pyrenoidosa* obteve vantagem para a adsorção de Cd. Segundo o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974), o Cd se dissolve em pH ácido e neutro, formando hidróxidos quando o pH se eleva próximo de 10. O aumento do pH leva à formação de complexos aniônicos de hidróxido levando a precipitação do íon hidróxido, explicando a baixa capacidade de adsorção (IBRAHIM, 2011; JIANG et al., 2017; AHMAD; BHAT; BUANG, 2018).

A diminuição na captação de Cd em pH alcalino pode ser atribuído à formação de um complexo de metal, como Cd-OH, que pode competir com sítios de ligação funcionais para íons metálicos e reduzir a disponibilidade de adsorção de Cd (RAO et al., 2005; KUMAR et al., 2006).

Quando houver o aumento de pH, há um aumento da adsorção de Cd^{2+} , que pode ser atribuído ao aumento da atração eletrostática entre íons de Cd^{2+} de carga positiva e sítios de ligação carregados negativamente de grupos presentes na superfície celular, tais como carboxilato, fosfato e grupos amino (ADHIYA et al., 2002).

Segundo Bilal et al (2018) isso pode ser explicado pelo fato de que em meio ácido, existe competição pela ligação com a superfície celular entre o íon metálico com o íon de hidrogênio, onde o aumento no pH causou um aumento na adsorção. Isso ocorre pois em pH baixo, os grupos carboxílicos, sendo ácidos, existem em estado protonado devido à presença de excesso de H^+ e H_3O^+ , portanto as forças repulsivas desses grupos protonados com íon metálico carregado positivamente são responsáveis pela menor capacidade de biossorção em pH baixo (IBRAHIM, 2011; AHMAD; BHAT; BUANG, 2018).

Contudo, o que ocorre com os outros contaminantes diferentemente do Cd 1X pode ser respondido pelo fato de que o processo de adsorção depende do material adsorvente, dos ligantes na parede celular e da especiação do íon metálico, por isso sendo necessário determinar o pH ideal para interações metal-algas (BRINZA et al., 2007).

Ainda seguindo o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974), os resultados mostram que na concentração 1X e 40X para Cd, os valores obtidos em pH ácido ocorrem como resposta a dissolução do Cd no meio. Assim tendo como resultado o menor valor encontrado no controle em relação aos demais tratamentos, demonstrando a influência das biomassas no meio.

Nesse sentido evidencia-se o tratamento por *C. pyrenoidosa* como o mais eficiente para remoção desse íon metálico nesse pH e na concentração 1X, e na concentração 40X apesar da eficiência dos tratamentos, não existe diferença significativa que afirme qual o melhor tratamento entre as duas biomassas testadas.

Na concentração 10X de Cd, diferentemente do que afirma o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974) independente do pH da solução, o Cd precipitou-se. Isso pode ser explicado por conta de uma reação da concentração desse contaminante com o meio, ou seja, que em meio ácido, os íons metálicos concorrem com os íons de hidrogênio pelos sítios de ligação, então conforme o pH aumenta essa competição é reduzida (PRIYADARSHANI et al., 2011; ZHAO et al., 2013), e por isso a análise de espectroscopia de absorção atômica obteve resultado elevado de eficiência de remoção, assim mascarando os resultados reais. Portanto não podendo afirmar qual o tratamento mais eficiente nesse meio.

Ao se analisar os resultados de Fe, de acordo com o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974), os valores encontrados pelos experimentos realizados utilizando Fe demonstram que ele não se dissolve no meio independente da concentração do mesmo e do pH, por isso os resultados encontrados em todas as concentrações testadas são semelhantes.

Isso ocorre pois o Fe que não é dissolvido, precipita-se no meio, sofrendo um processo de decantação. Sendo assim, durante o processo de análise de espectroscopia de absorção atômica, ele identifica apenas pequenas quantidades desse íon metálico.

Ressalta-se que no que tange as pesquisas sobre Fe, poucas pesquisas foram realizadas (SUBRAMANIYAM et al., 2016). No geral as pesquisas relacionadas a Fe referem-se aos seus efeitos na microalga, como crescimento, acumulação lipídica, carência de Fe e outros, mas não a sua capacidade de adsorção, assim como os grupos funcionais envolvidos nesse

processo para melhor compreender sua eficiência em processos adsorptivos (SUTAK et al., 2012; BOTEVOL et al., 2014; WAN et al., 2014; QIU et al., 2018). Ainda existem lacunas para serem preenchidas sobre a adsorção desse metal por microalgas.

O diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974) demonstra que o experimento realizado em pH ácido o Pb se mantém dissolvido e estável, porém quanto mais o pH aumenta a partir do pH 6, o Pb tende a se precipitar em forma de hidróxido e, portanto, decantar no meio, similarmente como ocorre com o Cd.

Apesar dessa afirmação sobre Pb no diagrama de Pourbaix, não houve diferença entre as concentrações. Isso pode ter ocorrido pela fonte de Pb utilizada no experimento (PbSO₄), fazendo com que independente do pH testado, o íon metálico precipite-se e, portanto, apareça em pequenas quantidades no decorrer da análise no microscópio de absorção atômico.

Destaca-se que ambas as biomassas estudadas obtiveram valores de adsorção acima do que foi anteriormente relatado por estudos anteriores. Para Cd por exemplo os resultados encontrados para outras espécies de microalgas foram de 0,033 ppm para *Chlorella sorokiniana* não-viva em pH 5 (AKHTAR et al., 2003), 0,012 ppm para *Chlorella vulgaris* não-viva em pH 6 (SANDAU et al., 1996), 0,012 ppm para *Spirulina platensis* não-viva em pH 6 (SANDAU et al., 1996), 0,022 ppm para *Spirogyra insignis* não-viva em pH 6 (ROMERA et al., 2007). Já para Fe outros trabalhos encontraram valores de adsorção de Fe em 0,023 ppm pela *Chlorella vulgaris*, não-viva em pH 2 (ROMERA et al., 2006), 0,009 ppm pela *Microcystis sp* não-viva em pH 9 (SINGH et al., 1998), ou seja valores abaixo do que foi encontrando nesse trabalho.

Ainda segundo outros trabalhos, para Pb foram relatados valores de adsorção de 0,017 ppm para *Chlorella vulgaris* não-viva em pH 6 (SANDAU et al., 1996), 0,036 ppm para *Cyclotella cryptica* não-viva em pH 6 (SCHMITT et al., 2001), 1,40 ppm para *Spirogyra spp.* não-viva em pH 5 (GUPTA; RASTOGI, 2008), 0,016 ppm para *Spirulina platensis*, não-viva em pH 6 (SANDAU, et al., 1996).

CONCLUSÃO

Entre os tratamentos testados, a *C. pyrenoidosa* foi que obteve resultados mais satisfatórios entre os contaminantes testados. Entretanto os efeitos esperados foram encontrados apenas no Cd e em pH ácido. A partir dessa informação, deve-se analisar quais os grupos funcionais envolvidos nesse processo para poder entender a relação metal-alga.

O pH foi um parâmetro fundamental, que influenciou a capacidade de adsorção independente da espécie do íon metálico, fazendo com que dependendo do pH analisado, o contaminante inorgânico se comporte de maneira diferenciada, seja solubilizando-o ou precipitando-o. Ressalta-se que mais investigações com outras variáveis como temperatura, força iônica e variação da quantidade do material adsorvente ainda devem ser realizadas, para entender melhor a relação existente entre o íon metálico e a microalga utilizada, pois cada espécie de microalga em geral possui suas variáveis ideais.

Conclui-se, portanto, que das duas biomassas testadas, a *C. pyrenoidosa* foi a mais eficiente, porém apenas para Cd e em meio ácido. Os outros dois contaminantes inorgânicos testados não sofreram influência significativas dos tratamentos nos diferentes pHs testados. Desta forma, a biomassa em pó da *C. pyrenoidosa* pode ser utilizada para biorremediar efluentes industriais que tenha sido contaminado por Cd em ambientes ácidos.

REFERENCIAS

ADHIYA, J.; CAI, X.; SAYRE, R., T.; TRAINA, S., J.; Binding of aqueous cadmium by the lyophilized biomass of *Chlamydomonas reinhardtii*. **Colloid Surf**, v. 210, n. 1, 2002.

AHMAD, A.; BHAT, A., H.; BUANG, A. Biosorption of Transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and Equilibrium Modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, n. 10, 2018.

AIT, K., A.; BENMMAAMAR, F.; MOSBAH, M., F.; AMIRA, A. Effect of co-doping by Pb and La on structural and magnetic properties of Bi2212 superconducting ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 100, n. 9, 2009.

AKHTAR N.; SAEED A.; IQBAL, M. *Chlorella sorokiniana* immobilized on the bio- matrix of vegetables ponge of *Luffa cylindrica*: a new system to remove cadmium from contaminated aqueous medium. **Bioresour. Technol**, v. 88, 2003.

AL-HOMIDAN, A., I.; ALABDULLAF, J., A.; AL-HAZZANI, A., A.; AL-GUANAYEM, A., A.; ALABBAD, A., F. Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 22, n° 6, 2015.

AYANGBENRO, A., S.; BABALOLA, O., O. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents, **Int. J. Environ. Res. Public Health**. V. 14, n° 1, 2017.

BILAL, M.; RASHEED, T.; SOSA-HERNÁNDEZ, J., E.; RAZA, A.; NABEEL, F.; IQBAL, H., M., N.; Biosorption: An Interplay between Marine Algae and Potentially Toxic Elements—A Review. **Marine Drugs**, v. 16, n° 65, 2018.

BOTEBOL, H.; SUTAK, R.; SCHEIBER, I.; BLAISEAU, P.; BOUGET, F.; CAMADRO, J.; LESUISSE, E. Different iron sources to study the physiology and biochemistry of iron metabolism in marine micro-algae. **BioMetals**, v. 27, n. 1, 2014.

BREWER, J. Risks of Copper and Iron Toxicity during Aging in Humans. **Chem. Res. Toxicol.** v. 23, n° 2, 2010.

BRINZA, L.; DRING, M., J.; GAVRILESCU, M.; Marine micro and macro algal species as biosorbents for heavy metals. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 6, n. 3, 2007.

DIEP, P.; MAHADEVAN, R.; YAKUNIN A. Heavy Metal Removal by Bioaccumulation Using Genetically Engineered Microorganisms. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 6, 2018

DOSHI, H.; RAY, A.; KOTHARI, I., L.; GAMI, B.; Spectroscopic and scanning electron microscopy studies of bioaccumulation of pollutants by algae. **Curr. Microbiol**, v. 53, n. 2, 2006.

GODT, J.; SCHEIDIG, F.; GROSSE-SIESTRUP, C.; ESCHE, V.; BRANDENBURG, P.; REICH, A.; GRONEBERG, D., A. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, v. 1, n°. 2, 2010.

GUPTA, V., K.; RASTOGI, A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, 2008.

HEIDARI, M., GERAMI, S., H.; BASSETT, B.; GRAHAM, R., M.; CHUA, A., C., G.; ARYAL, R.; HOUSE, M., J.; COLLINGWOOD, J., F.; BETTENCOURT, C.; HOULDEN, H.; RYTEN, M.; OLYNYK, J., K.; TRINDER, D.; JOHNSTONE, D., M.; MILWARD, E., A. Pathological relationships involving iron and myelin may constitute a shared mechanism linking various rare and common brain diseases. **Rare Diseases**, v. 4 n, 1, 2016.

HUANG, H.; CHEN, J.; LU, H.; ZHOU, M.; CHAI, Z.; HU, Y. Iron-induced generation of mitochondrial ROS depends on AMPK activity. **Biometals**, v. 30, 2017.

IBRAHIM, W., M. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. **J. Hazard. Mater**, v. 192, n°. 3, 2011.

INDHUMATHI, P.; SYED, S., P., S.; SHOBA, U., S.; SARASWATHY, C., P.; There moval of chromium from aqueous solution by using green microalgae. **J. Chem. Pharm. Res**, v.6, n. 6, 2014.

JIANG, L.; ZHOU, W.; LIU, D.; LIU, T.; WANG, Z. Biosorption isotherm study of Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ biosorption onto marine bacterium *Pseudoalteromonas* sp. SCSE709-6 in multiple systems. **J. Mol. Liq**, v. 247, 2017.

KHAN, M., A.; R., A., K.; AJMAL M. Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998-2007): a review. **Journal of International Environmental Application & Science**. v. 3, 2008.

KUMAR, K., S.; DAHMS, H., U.; WON, E.; LEE, J.; SHIN, K.; Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 13, 2015.

KUMAR, Y., P.; KING, P.; PRASAD, V., S., R., K. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—A marine green algae. **J. Hazard. Mater**, v. 137, 2006.

MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. **Environment International**, v. 30, 2004.

Messenger VF, Ortuño JF, Aguilar MI, Pinzón-Bedoya M, Lloréns M, Sáez J, Pérez-Marín AB (2016) Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by natural and modified non-living leaves of *Posidonia oceanica*. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7625-x>.

MOLAZADEH, P.; KHANJANI, N; RAHIMI, M., R.; NASIRI, A. Adsorption of Lead by Microalgae *Chaetoceros* Sp. and *Chlorella* Sp. from Aqueous Solution. **Journal of Community Health Research**, v.4, n. 2, 2015.

MONTEIRO, C., M.; CASTRO, P., M.; MALCATA, F., X.; Metal uptake by microalgae: Underlying mechanisms and practical applications. **Biotechnol. Prog**, v. 28, n. 2, 2012.

MOREIRA, F., R.; MOREIRA, J., C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 15, n. 2, 2004.

NOEL, S., D.; RAJAN, M., R.; Cyanobacteria as a potential source of phycoremediation from textile industry effluent. **J Bioremed Biodeg**, v. 5, n. 7, 2014.

PRIYADARSHANI, I.; SAHU, D.; RATH, B.; Microalgal bioremediation: current practices and perspectives. **J. Biochem. Technol**, v. 3, n. 3, 2011.

QIU, Y.; WANG, Z.; LIU, F.; LIU, J.; ZHOU, T. Effect of different kinds of complex Iron on the growth of *Anabaena flos-aquae*. **Environmental Technolog.** v. 39, 2018.

R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org/>. 2018.

RAO, P., S.; KALYANI, S.; KVN, REDDY, K., V., N., R.; KRISHNAIAH, A.; Comparison of biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by *Sphaeroplea* algae and acid treated *Sphaeroplea* algae. **Sep. Sci. Technol**, v. 40, 2005.

ROMERA, E.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M., L.; MUÑOZ, J., A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresour. Technol.** v. 98, 2007.

ROMERA, E.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M., L.; MUÑOZ, J.; A. Biosorption with algae: a statistical review. **Crit. Rev. Biotechnol.** v. 26, 2006.

SANDAU, E.; SANDAU, P.; PULZ, O.; ZIMMERMANN, M.; Heavy metal sorption by marine algae and algal by products. **Acta Biotechnol**, v. 16, n. 2, 1996.

SCHMITT, D.; MÜLLER, A.; CSÖGÖ, Z.; FRIMMEL, F., H.; POSTEN, C. The adsorption kinetics of metal ions on to different microalgae and siliceous earth. **Water Res.** v. 35, n° 3, 2001.

SEVCIKOVA, M.; MODRA, H.; SLANINOVA, A.; SVOBODOVA, Z. Metals as a cause of oxidative stress in fish: a review. **Veterinarni Medicina**, v. 56, 2011.

SHI, W.; JIN, Z.; HU, S.; FANG, X.; LI, F. Dissolved organic matter affects the bioaccumulation of copper and lead in *Chlorella pyrenoidosa*: A case of long-term exposure. **Chemosphere**, v. 174, 2017.

SINGH, M.; PANT, G.; HOSSAIN, K.; BHATIA, A., K. Green remediation. Tool for safe and sustainable environment: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n° 6, 2017.

SINGH, S.; PRADHAN, S.; RAI, L., C. Comparative assessment of Fe³⁺ and Cu²⁺ biosorption by field and laboratory-grown *Microcystis*. **Process Biochem.** v. 33, n° 5, 1998.

SONG, Q.; LI, J. A review on human health consequences of metals exposure to e-waste in China. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 450-461, 2015.

STOHS, S., J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metals ions. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 2, 1995.

SUBRAMANIAM, V.; SUBASHCHANDRABOSE, S., R.; THAVAMANI, P.; CHEN, Z.; KRISHNAMURTI, G., S., R.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Toxicity and bioaccumulation of iron in soil microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 28, n. 5, 2016.

SUTAK, R.; BOTEVOL, H.; BLAISEAU, P.; LEGER, T.; BOUGET, F.; CAMADRO, J.; LESUISSE, E. A comparative study of iron uptake mechanisms in marine microalgae: iron binding at the cell surface is a critical step. **Plant Physiology**, v. 160, n. 4, 2012.

TORRES, E., M.; HESS, D.; MCNEIL, B., T.; GUY, T.; QUINN, J., C. Impact of inorganic contaminants on microalgae productivity and bioremediation potential. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, 2017.

WAN, M.; JIN, X.; XIA, J.; ROSENBERG, J., N.; YU, G.; NIE, Z.; OYLER, G., A.; BETENBAUGH, M., J. The effect of iron on growth, lipid accumulation, and gene expression profile of the freshwater microalga *Chlorella sorokiniana*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, n. 22, 2014.

ZHAO, Y.; WANG, B.; LIU, C.; WU, Y.; Biosorption of trace metals from aqueous multimetal solutions by green microalgae. **Chin. J. Geochem**, v. 32, n. 4, 2013.

ZHOU, GJ.; PENG, FQ.; ZHANG, LJ.; YING, GG. Biosorption of zinc and copper from aqueous solutions by two freshwater green microalgae *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus obliquus*. **Environ Sci Pollut Res.** v. 17, 2011.

APÊNDICE

Tabela 1 Eficiência de adsorção de Cd pelas biomassas microalgais utilizadas em cada variação de concentração e pH

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (Cd)	pH	MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	EFICIENCIA DE ADSORÇÃO (%)
Controle	1X	3	0,00813 ± 0,00025	46
<i>Spirulina maxima</i>	1X	3	0,0073 ± 0,0025	51
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	3	0,00243 ± 0,00045	84
Controle	1X	6	0,0018 ± 0,000346	88
<i>Spirulina maxima</i>	1X	6	0,007 ± 0	53
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	6	0,00146 ± 0,00203	90
Controle	1X	9	0,00476 ± 0,00292	68
<i>Spirulina maxima</i>	1X	9	0,0045 ± 0,00206	70
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	9	0,0038 ± 0,0005	75
Controle	10X	3	0,01343 ± 0,00195	91
<i>Spirulina maxima</i>	10X	3	0,06456 ± 0,09754	57
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	3	0,01156 ± 0,01501	92
Controle	10X	6	0,0033 ± 0,00232	98
<i>Spirulina maxima</i>	10X	6	0,00696 ± 0,00235	95
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	6	0,00303 ± 0,00085	98
Controle	10X	9	0,0203 ± 0,0249	86
<i>Spirulina maxima</i>	10X	9	0,00656 ± 0,00077	96
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	9	0,00106 ± 0,00143	99
Controle	40X	3	0,4046 ± 0,01136	33
<i>Spirulina maxima</i>	40X	3	0,1414 ± 0,01829	76

<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	3	0,1023 ± 0,029719	83
Controle	40X	6	0,3113 ± 0,0492	48
<i>Spirulina maxima</i>	40X	6	0,22523 ± 0,01217	62
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	6	0,03493 ± 0,0091	94
Controle	40X	9	0,26336 ± 0,02338	56
<i>Spirulina maxima</i>	40X	9	0,21976 ± 0,033416	63
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	9	0,039 ± 0,019458	93

Tabela 2 Eficiência de adsorção de Fe pelas biomassas microalgais utilizadas em cada variação de concentração e pH

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (Fe)	pH	MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	EFICIENCIA DE ADSORÇÃO (%)
Controle	1X	3	0,05476 ± 0,0053	89
<i>Spirulina maxima</i>	1X	3	0,07443 ± 0,006	85
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	3	0,03056 ± 0,003	94
Controle	1X	6	0,00156 ± 0,001	100
<i>Spirulina maxima</i>	1X	6	0,0882 ± 0,006	82
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	6	0,05103 ± 0,002	90
Controle	1X	9	0,00373 ± 0,001	99
<i>Spirulina maxima</i>	1X	9	0,0893 ± 0,003	82
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	9	0,06356 ± 0,002	87
Controle	10X	3	0,4064 ± 0,0124	92
<i>Spirulina maxima</i>	10X	3	0,38293 ± 0,004	92
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	3	0,32156 ± 0,010	93
Controle	10X	6	0,23796 ± 0,1041	95
<i>Spirulina maxima</i>	10X	6	0,22556 ± 0,067	95

<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	6	0,09293 ± 0,0261	98
Controle	10X	9	0,1553 ± 0,0162	97
<i>Spirulina maxima</i>	10X	9	0,32296 ± 0,0385	94
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	9	0,11456 ± 0,0272	98
Controle	40X	3	0,08356 ± 0,007	100
<i>Spirulina maxima</i>	40X	3	0,06643 ± 0,007	100
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	3	0,00583 ± 0,001	100
Controle	40X	6	0,05146 ± 0,001	100
<i>Spirulina maxima</i>	40X	6	0,016 ± 0,011	100
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	6	0,0083 ± 0,001	100
Controle	40X	9	0,0097 ± 0,015	100
<i>Spirulina maxima</i>	40X	9	0,00236 ± 0,0005	100
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	9	0,0014 ± 0,0006	100

Tabela 3 Eficiência de adsorção de Pb pelas biomassas microalgais utilizadas em cada variação de concentração e pH.

TRATAMENTO	CONCENTRAÇÃO (Pb)	pH	MÉDIA ± DESVIO PADRÃO	EFICIENCIA DE ADSORÇÃO (%)
Controle	1X	3	0,00126 ± 0,0004	98
<i>Spirulina maxima</i>	1X	3	0,00046 ± 0,0008	99
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	3	0 ± 0	100
Controle	1X	6	0,0007 ± 0,0001	99
<i>Spirulina maxima</i>	1X	6	0,00023 ± 0,0004	99
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	6	0 ± 0	100
Controle	1X	9	0,0009 ± 0,0009	98
<i>Spirulina maxima</i>	1X	9	0,0003 ± 0,00049	99

<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	1X	9	$0,00023 \pm 0,0004$	99
Controle	10X	3	$0,01253 \pm 0,0014$	98
<i>Spirulina maxima</i>	10X	3	$0,0013 \pm 0,00058$	100
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	3	0 ± 0	100
Controle	10X	6	$0,0042 \pm 0,0019$	99
<i>Spirulina maxima</i>	10X	6	$0,00293 \pm 0,002$	99
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	6	$0,0001 \pm 0,0001$	100
Controle	10X	9	$0,0023 \pm 0,00087$	99
<i>Spirulina maxima</i>	10X	9	$0,003 \pm 0,00204$	99
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10X	9	$0,0002 \pm 0,00034$	100
Controle	40X	3	$0,0603 \pm 0,00079$	97
<i>Spirulina maxima</i>	40X	3	$0,013 \pm 0,0036$	99
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	3	$0,0133 \pm 0,00452$	99
Controle	40X	6	$0,0326 \pm 0,0014$	98
<i>Spirulina maxima</i>	40X	6	$0,018 \pm 0,0086$	99
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	6	$0,0317 \pm 0,012$	98
Controle	40X	9	$0,014 \pm 0,0043$	99
<i>Spirulina maxima</i>	40X	9	$0,0165 \pm 0,0034$	99
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	40X	9	$0,0438 \pm 0,00068$	98