



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL

CAMPUS DE ARAPIRACA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE – PPGAA

MESTRADO EM AGRICULTURA E AMBIENTE

DRIELE CRISPINIANO SANTOS

**ADSORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E COMPOSTOS
ORGÂNICOS DE INTERESSE AMBIENTAL EM BIOMASSA FÚNGICA E
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)**

ARAPIRACA

2024

Driele Crispiniano Santos

Adsorção de metais potencialmente tóxicos e compostos orgânicos de interesse ambiental em
biomassa fúngica e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Coorientador: Prof. Dr. Adeildo Junior de Oliveira

Arapiraca

2024



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
Biblioteca Setorial *Campus Arapiraca* - BSCA

S237a

Santos, Driele Crispiniano

Adsorção de metais potencialmente tóxicos e compostos orgânicos de interesse ambiental em biomassa fúngica e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) [recurso eletrônico] / Driele Crispiniano Santos. – Arapiraca, 2024.

80 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Del Colle.

Coorientador: Prof. Dr. Adeildo Júnior de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente) - Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente, Universidade Federal de Alagoas, *Campus Arapiraca*, Arapiraca, 2024.

Disponível em: Universidade Digital (UD) / RD- BSCA– UFAL (*Campus Arapiraca*).

Referências: f. 72-80.

1. Adsorção. 2. Descontaminação. 3. Fungos filamentosos. 4. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs). I. Del Colle, Vinícius. II. Oliveira, Adeildo Júnior de. III. Título.

CDU 631

Driele Crispiniano Santos

Adsorção de metais potencialmente tóxicos e compostos orgânicos de interesse ambiental em
biomassa fúngica e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente. Área de concentração: Química Ambiental.

Data da aprovação: 29/08/2024.

Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br VINICIUS DEL COLLE
Data: 08/10/2024 19:38:54-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Del Colle
Universidade Federal de Alagoas- UFAL
Campus Arapiraca
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br JOAO PAULO TENORIO DA SILVA SANTOS
Data: 09/10/2024 11:38:53-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. João Paulo Tenório da Silva Santos
Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Campus Pinheiro
(Examinador)

Documento assinado digitalmente
gov.br WANDER GUSTAVO BOTERO
Data: 09/10/2024 11:42:19-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus Maceió
(Examinador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois ele é o motivo do meu viver, agir e ser. É Ele que guia meus passos e me cerca de pessoas especiais que me acolhem com tanto carinho e amor. Me levando para caminhos que jamais imaginei, mas que entrego e confio a Ele.

À minha família que sempre me incentiva a ser alguém melhor. Em especial, ao meu esposo, Charles, por ser fonte de forças quando preciso, amor e compreensão.

Ao meu amado filho, Derick Luan, que é a minha calma em meio as turbulências. À minha amada mãe, Durcilene, que é sinônimo de doçura e bondade. Aos meus irmãos, Diédja, Jadson, Josimar e Geanilson os quais me motivam todos os dias. E ao meu pai, José Silvío, que me ensina a ser forte e corajosa em meio as adversidades.

A todos os colegas do Programa de Pós- Graduação em Agricultura e Ambiente (PPGAA), com ênfase para o pessoal da turma 2022.1, a qual fiz parte, aprendi muito com cada um de vocês. Aos professores (as) do PPGAA por seus valiosos ensinamentos.

Às minhas colegas de turma e laboratório Jessica e Mariana, com vocês partilhei aflições, risos e algumas xícaras de café que nem posso tomar muito (risos). Enfim, vocês foram fundamentais nesse processo. A Jessica, sendo meu suporte no início da pesquisa apresentando-me o mundo dos microrganismos. Já a Mari, foi fundamental ao longo de todo o processo, principalmente, nessa reta final me apoiando e incentivando sempre que precisei. Obrigada por partilharem esses momentos comigo!

A todos os colegas de laboratório, essencialmente, a ligação iônica Me. Marinez e Me. Milena que nunca mediram esforços para me auxiliar no que fosse preciso, vocês são um dos motivos de eu ter chegado até aqui. Obrigada! E a querida Giselle que também contribuiu significativamente nessa jornada. Alice, minha amiga querida da graduação, mesmo estando longe da universidade se disponibilizou a me ajudar, amo você.

Ao Laboratório de Microbiologia, Imunologia e Parasitologia – LabMip por toda assistência para o isolamento dos fungos. E acima de tudo as pessoas que fazem parte dessa família que é o LabMip, em especial ao Prof. Dr. Alysson Wagner Fernandes Duarte por todo o carinho e assistência para a realização desta pesquisa. Aprendi de mais com vocês (Kelly, Emanuely, Day, Vannêssa, Nicolle, Kaline, Averlane, Mayanne, Luiz, Ithalo e Elô) me sinto imensamente privilegiada por ter realizado boa parte da minha pesquisa rodeada por pessoas legais, inteligentes, com conversas leves e cheias de aprendizados e descontração.

À Central Analítica do Núcleo de Ciências Exatas (CA-NCEX) do Campus Arapiraca pelas análises realizadas e imprescindíveis para esta pesquisa.

Ao Laboratório de Química dos Solos, em nome do professor Sivaldo o qual sempre se mostrou solícito para a realização dos processos de liofilização, as quais foram cruciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Laboratório de Eletrocatalise e Eletroquímica Orgânica – LEEOR, o qual foi suporte para a realização dos experimentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vinicius Del Colle pela orientação e confiança depositada em mim para a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Adeildo Júnior de Oliveira, pelos ensinamentos científicos e de vida. Obrigada pela paciência, solícitude e dedicação para a realização desta pesquisa.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida sob número do processo 88887.694645/2022-00.

Para finalizar, aproveito esse espaço para agradecer a todos que contribuíram de alguma forma para a realização desta pesquisa e que não foram citados aqui. Por fim, estendo meus agradecimentos a minha banca examinadora por sua contribuição para a consolidação final deste trabalho, ao Prof. Dr. Wander Gustavo Botero e ao Prof. Dr. João Paulo Tenório da Silva Santos. João, meus agradecimentos a você se estendem além da banca de defesa, você me ajudou demais e eu não poderia deixar de lhe agradecer. Obrigada!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Este estudo apresenta alternativas para a descontaminação de ambientes por compostos orgânicos de interesse ambiental e metais potencialmente tóxicos, os quais estão relacionados à problemática de contaminantes emergentes. Para isso, o estudo foi pautado no isolamento de fungos filamentosos do continente Antártico por meio de cultivo enriquecido com sais de metais, para a obtenção de biomassa fúngica com predisposição de resistência aos metais potencialmente tóxicos. Dessa forma, foram selecionados diferentes microrganismos (oito fungos filamentosos, onze leveduras e uma bactéria). E a partir desse isolamento foram escolhidos três fungos filamentosos para a produção de biomassa inativa e posteriores adsorventes de origem orgânica denominados de F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb. Além disso, foi utilizado HDLs, adsorventes de origem sintética, denominados de HDL1 e HDL2 para estudos de adsorção com moléculas de interesse ambiental e metais potencialmente tóxicos. O HDL1 foi sintetizado a partir de soluções metálicas e solução de nitrato de sódio e o HDL2 solução metálicas e solução de carbonato de sódio. A eficiência da adsorção foi expressa por meio da porcentagem de remoção e os modelos matemáticos utilizados para descrever o mecanismo de adsorção foram o de Langmuir e Freundlich. Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstraram resultados promissores para a molécula de azul de metileno (AM) e íons de Ni^{2+} . A partir da cinética de adsorção foi verificado que há adsorção de AM pelas diferentes biomassas fúngicas. Enquanto, para os HDLs não há adsorção dessa molécula. Estudos mais detalhados da adsorção de AM para o adsorvente de biomassa fúngica F3.FB.Pb revelaram que a porcentagem de remoção total após a solução atingir o estado de equilíbrio é de 50,2% com capacidade de adsorção no equilíbrio de 46,8 mg g^{-1} para um concentração de 20 mg L^{-1} . O modelo matemático que melhor se ajustou foi o de Freundlich com R^2 de 0,96. Os estudos de remoção de metais potencialmente tóxicos demonstraram que os diferentes adsorventes utilizados nesta pesquisa possuem capacidade de adsorver íons de Ni^{2+} . Com destaque para o HDL2 com porcentagem de remoção de 100% seguido do F2.CR.Zn com 75,13%. Os modelos matemáticos que melhor expressaram o mecanismo de adsorção para as diferentes biomassas fúngicas foi o de Langmuir. Para os HDLs houve uma distinção, pois o HDL1 foi mais bem descrito por Langmuir (0,96). Enquanto que o HDL2 teve melhor coeficiente de determinação para o Freundlich (0,88).

Palavras-chave: fungos filamentosos; hidróxidos duplos lamelares; adsorção; descontaminação.

ABSTRACT

This study presents alternatives for the decontamination of environments by organic compounds of environmental interest and potentially toxic metals, which are related to the problem of emerging contaminants. To this end, the study was based on the isolation of filamentous fungi from the Antarctic continent through cultivation enriched with metal salts, to obtain fungal biomass with a predisposition of resistance to potentially toxic metals. In this way, different microorganisms were selected (eight filamentous fungi, eleven yeasts, and one bacteria). From this isolation, three filamentous fungi were chosen for the production of inactive biomass and subsequent adsorbents of organic origin called F2.CR.Zn, F3.FB.Pb and F5.CR.Pb. Furthermore, HDLs, adsorbents of synthetic origin, called HDL1 and HDL2 were used for adsorption studies with molecules of environmental interest and potentially toxic metals. HDL1 was synthesized from metallic solutions and sodium nitrate solution and HDL2 from metallic solution and sodium carbonate solution. The adsorption efficiency was expressed as the percentage of removal and the mathematical models used to describe the adsorption mechanism were those of Langmuir and Freundlich. The results obtained in this research demonstrated promising results for the methylene blue (AM) molecule and Ni²⁺ ions. From the adsorption kinetics, it was verified that there is adsorption of AM by the different fungal biomasses. While, for HDLs there is no adsorption of this molecule. More detailed studies of AM adsorption to the fungal biomass adsorbent F3.FB.Pb revealed that the percentage of total removal after the solution reaches the equilibrium state is 50.2% with an equilibrium adsorption capacity of 46.8 mg g⁻¹ for a concentration of 20 mg L⁻¹. The mathematical model that best adjusted was Freundlich's with R² of 0.96. Studies on the removal of potentially toxic metals demonstrated that the different adsorbents used in this research can adsorb Ni²⁺ ions. Highlighting HDL2 with a removal percentage of 100% followed by F2.CR.Zn with 75.13%. The mathematical model that best expressed the adsorption mechanism for the different fungal biomasses was Langmuir. For HDLs there was a distinction, as HDL1 was best described by Langmuir (0.96). While HDL2 had a better coefficient of determination for Freundlich (0.88).

Keywords: filamentous fungi; layered double hydroxides; adsorption; decontamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Maneiras distintas de isothermas de adsorção	27
Figura 2 - Imagem de satélite da ilha <i>Deception</i> no arquipélago <i>Shetland</i> do Sul (<i>Google Earth</i>).....	31
Figura 3 - Pontos de coleta de solos na ilha <i>Deception</i> durante a expedição OPERANTAR XXXVI (Novembro e Dezembro de 2017). A e B) – Crater Lake. C e D) Fumarole Bay.....	32
Figura 4 - Esquema com etapas de identificação molecular dos fungos.....	36
Figura 5 - Características macroscópicas dos fungos isolados.....	45
Figura 6 - Características macroscópicas das leveduras isoladas.....	46
Figura 7 - Aspectos microscópico e macroscópico de uma possível <i>Actínio Bactéria</i>	47
Figura 8 - Biomassas fúngicas após purificação e maceração. (A) biomassa de F3.FB.Pb (B) biomassa de F2.CR.Zn e (C) biomassa de F5.CR.Pb.....	51
Figura 9 - . Cinética de adsorção de Pb^{2+} em biomassa de F3.FB.Pb.....	52
Figura 10 - Cinética de adsorção de Ni^{2+} em diferentes biomassas fúngicas	53
Figura 11 - Isotherma de adsorção de Ni^{2+} obtida com a biomassa F2.CR.Zn: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich.....	54
Figura 12 - Isotherma de adsorção de Ni^{2+} obtida com a biomassa F3.FB.Pb: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich.....	54
Figura 13 - . Isotherma de adsorção obtida com Ni^{2+} em biomassa F5.CR.Pb: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich.....	55
Figura 14 - Cinética de adsorção de AM em F3.FB.Pb.....	56
Figura 15 - Isotherma de adsorção com AM obtida em biomassa F3.FB.Pb: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich.....	57
Figura 16 - Testes de adsorção de AM em biomassas de F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb.....	58
Figura 17 - Estrutura do AM.....	58
Figura 18 - Cinética de adsorção de sulfadiazina e sulfanilamida na biomassa F3.FB.Pb.....	60
Figura 19 - Cinética de adsorção de cloranfenicol em biomassa F3.FB.Pb.....	61
Figura 20 - Cinética de adsorção de aminofilina em biomassa F3.FB.Pb.....	62
Figura 21 - Cinética de adsorção de Ni^{2+} em HDL1 e HDL2.....	63
Figura 22 - Isotherma de adsorção de Ni^{2+} em HDL1: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich.....	64
Figura 23 - Isotherma de adsorção de Ni^{2+} em HDL2: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich.....	65

Figura 24 - Cinética de adsorção de azul de metileno sobre HDL1 e HDL2.....	66
Figura 25 - Cinética de adsorção de diclofenaco sódico em HDL2.....	67
Figura 26 - Cinética de adsorção de Ni ²⁺ nos diferentes adsorventes avaliados (F2.CR.Zn, F3.FB.Pb, F5.CR.Pb, HDL1 e HDL2).....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de metais tóxicos em lançamento de efluentes.....	18
Tabela 2 - Localização geográfica dos pontos de coleta das amostras de solo.....	32
Tabela 3 - Distribuição dos metais nos meios líquidos utilizados para o isolamento de fungos nas amostras de solo.....	34
Tabela 4 - Distribuição dos metais nos meios sólidos utilizados para o isolamento de fungos nas amostras de solo.....	35
Tabela 5 - Compostos utilizados no estudo de adsorção, concentração e adsorventes.....	40
Tabela 6 - Quantitativo de microrganismos isolados em seus respectivos solos (CR ou FB) enriquecidos com zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) ou chumbo (Pb).....	43
Tabela 7 - Quantitativo de fungos filamentosos contendo as médias da medição (vertical e horizontal) do tamanho das colônias nos intervalos de tempo de 7 e 14 dias.....	49
Tabela 8 - Resposta de crescimento dos fungos em meio líquido com seus respectivos sais de metais de isolamento após 7 dias de incubação.....	50
Tabela 9 - Parâmetros obtidos com os ajustes das isotermas aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	69
Tabela 10 - Capacidade de adsorção de Ni ²⁺ para os diferentes adsorventes avaliados.....	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Corantes	14
2.2	Fármacos.....	14
2.3	Metais potencialmente tóxicos	17
2.4	Característica do ambiente Antártico	21
2.5	Biossorção	22
2.6	Recuperação de metais com biomassa microbiana.....	23
2.7	HDLs	24
2.8	Adsorção.....	25
2.8.1	Cinética de adsorção	26
2.8.2	Isotermas de Adsorção	26
2.9	Espectrometria de Absorção Atômica (atomic absorption spectrometry – AAS).....	29
3	OBJETIVOS.....	30
3.1	Objetivo Geral	30
3.2	Objetivos específicos.....	30
4	METODOLOGIA.....	31
4.1	Área de coleta	31
4.2	Seleção dos fungos filamentosos com tolerância aos metais tóxicos cobre, zinco, níquel e chumbo.	33
4.3	Procedimentos de inoculação dos microrganismos selecionados.....	34
4.4	Isolamento e preservação dos microrganismos selecionados.....	35
4.5	Etapas de identificação dos fungos filamentosos	36
4.6	Crescimento dos fungos filamentosos isolados em meio sólido enriquecidos com Pb^{2+} e Zn^{2+}	37
4.7	Produção de biomassa fúngica em meio líquido enriquecido com Pb^{2+} e Zn^{2+}	37
4.8	Preparo das amostras para avaliar biossorção dos metais Zn^{2+} e Pb^{2+}	38
4.9	Obtenção de adsorvente com as biomassas fúngicas selecionadas	38
4.10	Síntese dos HDLs	39
4.11	Ensaio de adsorção com biomassa fúngica e HDLs	39
4.12	Determinações analíticas	42
5	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	43

5.1	Características macroscópicas dos microrganismos selecionados	44
5.2	Cultivo em meio sólido	48
5.3	Cultivo em meio líquido	50
5.4	Biossorção de Pb^{2+} e Zn^{2+} em biomassa fúngica.....	50
5.5	Caracterização da biomassa produzida.....	51
5.6	Cinéticas de Adsorção em Biomassa.....	51
5.6.1	Adsorção dos metais Pb^{2+} e Ni^{2+}	51
5.6.2	Adsorção de corante e fármacos	55
5.6.2.1	<i>Azul de metileno (AM)</i>	55
5.6.2.2	<i>Adsorção de sulfanilamida e sulfadiazina</i>	59
5.7	Cinéticas de Adsorção com HDLs.	62
5.7.1	Níquel	62
5.7.2	AM	65
5.7.3	Diclofenaco sódico (DS)	66
6	COMPARATIVO DOS CINCO ADSORVENTES PERANTE O ANALITO Ni^{2+}	68
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes de preocupação emergente (CPE) apresentam riscos tóxicos reais a diferentes matrizes ambientais, como água, ar e solo, que são essenciais para a vida. Esses contaminantes incluem uma ampla variedade de substâncias químicas provenientes de atividades humanas, como processos domésticos, de saúde, agrícolas e industriais. Tais substâncias podem não ser recentes e incluem produtos químicos que já se encontram empregados em diversos setores há anos. Com o desenvolvimento de tecnologias analíticas mais sensíveis, tornou-se possível detectar a presença desses poluentes em níveis tão baixos quanto partes por trilhão nas diferentes matrizes ambientais (Ramírez-Malule, Quinones-Mmurillo e Manotas-Duque, 2020).

A pesquisa moderna tem se voltado para os CPE, desafiando as agências reguladoras devido à falta de dados sobre seus efeitos a longo prazo (Silva, Mangas e Chagas, 2023). Esse efeito “emergente” que remete ao sinal de alerta em elucidar esses desafios tem grande apreço histórico desde a contaminação global por Chumbo por gregos e romanos há dois milênios (Hong, 1994), passando as questões baseadas em arsênico e diclorodifeniltricloroetano - DDT (Carson, 2010) e, mais recentemente, para produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais (Chen *et al.*, 2021). Rachel Carson, com seu livro "Primavera Silenciosa" de 1962, foi pioneira ao alertar sobre o impacto dos pesticidas como o DDT na vida animal, em muitas aves (Sauvé, 2014).

A preocupação central com os CPE reside em sua presença majoritária em águas residuais, que contaminam outras matrizes ambientais (Silva *et al.*, 2016). De acordo com a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), para uso atualmente é disponível apenas 1% da água total, essa está disponível em rios. No entanto, a literatura aponta que os rios e mares estão contaminados, principalmente, por ser um local de despejo de águas residuais sem tratamento ou com tratamento ineficientes, além do despejo de esgotos de grandes e pequenas cidades diretamente em afluentes (Granziera, 2022).

Somado a isso, as atividades humanas contribuem significativamente para a poluição das fontes de água utilizável. Com destaque para a indústria têxtil que cerca de 50 a 30% de corantes utilizados na aplicação de tecidos não se fixam e acabam poluindo o meio ambiente por meio das águas residuais (Marques e Conceição, 2022). Esses corantes presentes nas águas residuais podem causar danos à qualidade estética dos corpos d'água, aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), prejudicando a fotossíntese, e conseqüentemente, a inibição do crescimento das plantas. Além disso, estes

corantes ao entrarem na cadeia alimentar podem causar fenômenos de recalcitração e bioacumulação, promovendo toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade (Lellis *et al.*, 2019).

Em suma, a ação humana com o desenvolvimento industrial desenfreado são responsáveis por diversos poluentes de preocupação emergentes. Dentre eles destaca-se os metais potencialmente tóxicos devido a sua alta toxicidade em concentrações mínimas. Estudos já identificaram que há presença de metais potencialmente tóxicos na água e no solo podendo trazer danos irreversíveis, por exemplo, a redução de populações de organismos aquáticos (Coimbra, 2013), seleção ou tolerância destes a íons metálicos provocando uma certa resistência a metais e aos fármacos (Chukwu *et al.*, 2023), ação inibitória das enzimas que participam do metabolismo de seres vivos (Lima e Merçon, 2011).

Devido a isso, a investigação de diferentes fontes de biomassa tem se intensificado com o objetivo de criar estratégias para diminuir a poluição ambiental. Entre os materiais estudados estão os de origem celulósica, algas marinhas e diversos microrganismos (Soares, Soares 2013). Entre os microrganismos, a biomassa fúngica está entre as diversas alternativas promissoras para a adsorção de metais potencialmente tóxicos. Além dela, biomassa bacteriana, algas, turfa, madeira, casca, folhas, papel e resíduo de café, entre outros biomateriais, também têm sido amplamente investigados por sua eficácia nesse processo (Sen *et al.*, 2015). Acrescenta-se também, os HDLs os quais se mostram uma fonte promissora para a descontaminação de ambientes (Boudaoud *et al.*, 2020).

Neste contexto, torna-se pertinente a necessidade em propor novos materiais com capacidade de adsorção para a descontaminação de ambientes, especialmente em águas residuais. Também, propor métodos que possam tratar efluentes industriais de modo a minimizar os impactos causados ao meio ambiente, oriundo do alto consumismo desenfreado de têxteis e o uso indiscriminado de medicamentos. Além de toda a produção industrial que envolve a mineralização e a fabricação de derivados de metais e poluentes potencialmente tóxicos. Tendo em vista isso, a presente pesquisa visa o estudo da adsorção de moléculas e íons metálicos potencialmente tóxicos às matrizes ambientais em HDLs e biomassa fúngica proveniente de isolados da Antártica, mais especificamente da Ilha *Deception*.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Corantes

Os corantes são classificados em naturais ou sintéticos. Os naturais podem ter origem a partir de plantas, animais e insetos. Já os sintéticos são o resultado de uma síntese de substâncias orgânicas, por exemplo, o petróleo. Geralmente, são solúveis em óleo, substâncias insaturadas complexas que absorvem parte do espectro visível e emitem uma determinada cor, referente a fração da luz não absorvida (Benkhaya, M'Rabet e El Harfi, 2020). Os corantes naturais, por sua vez, são menos tóxicos em comparação aos sintéticos. No entanto, possuem uma menor estabilidade na fixação em tecidos. Para suprir isso, há necessidade de aplicação de sais de metais, solventes orgânicos ou ácidos. E isso intensifica o potencial tóxico dessas moléculas no processo produtivo e conseqüentemente ao efluente industrial gerado (USP, 2018).

Como mencionado, a indústria têxtil é responsável por uma considerável parcela de poluição ambiental. No ar, há liberação do material particulado e poeira, óxidos de nitrogênio e enxofre e compostos orgânicos voláteis. No solo, restos de tecidos, fios e embalagens constituem os principais resíduos sólidos. Na água, o alto consumo de produtos químicos utilizados na cadeia produtiva para branqueamento, tingimento e lavagem de tecidos geram impactos, originando altas cargas de matéria orgânica, micronutrientes, cátions de metais potencialmente tóxicos e microrganismos patogênicos (Bhatia e Devraj, 2017; Hossain *et al.*, 2018). Logo, é possível afirmar que as indústrias têxteis têm um papel importante na contaminação de fontes de água doce no mundo (Silva *et al.*, 2018).

Estudos realizados por Marques e Conceição (2022) demonstraram que as tendências de pesquisas que predominam para a remoção de contaminantes e tratamento de efluentes têxteis são, em primeiro lugar, a adsorção, seguida dos processos oxidativos avançados e a biorremediação. Outro ponto observado pelos autores, foi que ao se referir aos países que predominam as publicações desse assunto, destacam-se a Índia, Brasil e China. A Índia é evidenciada em primeiro, provavelmente, por ser um dos países com maior produção têxtil do mundo. O estudo também demonstrou uma alta predominância de interesses de materiais adsorventes de baixo custo, destacando-se o carvão, carvão ativado e bagaço da cana-de-açúcar.

2.2 Fármacos

Os produtos farmacêuticos e veterinários (FVs) são classificados como contaminantes emergentes. Esses compostos químicos são importantes para a manutenção da saúde humana e

de animais, os quais são amplamente utilizados para o tratamento e prevenção de doenças. Os de uso veterinário possuem uma funcionalidade adicional, o uso em animais de criação para aumentar o desenvolvimento e melhorar o rendimento. Entretanto, tais substâncias podem permanecer nos tecidos desses animais, e o consumo desses animais implica nessas substâncias chegarem em outros organismos causando doenças e efeitos diversos, além de poder contaminar a água doce de forma direta ou indiretamente, prejudicando organismos não-alvos. Além disso, a exposição contínua a essas substâncias possui ainda efeitos a longo prazo desconhecidos (Nasir *et al.*, 2024).

Tais substâncias tiveram uma divulgação e um uso indiscriminado durante a Pandemia da Covid-19 que durou três anos e três meses, de acordo com o último comunicado emitido pela OMS em cinco de maio de dois mil e vinte e três. De acordo com estudos realizados por Chen *et al.* (2021) em Wuhan na China no primeiro ciclo da pandemia houve um aumento acentuado do uso de produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais (PFCEPs). Além disso, foi detectado níveis de contaminação maior de fármacos, em sedimentos de rios e lagos da região, durante esse período. Com destaque para presença de contaminantes do grupo da sulfonamidas. O grupo sulfonamidas se caracteriza por serem poluentes de preocupação emergente. Deste grupo ganha grande notoriedade a sulfanilamida (SA) que é um membro dos antibióticos sulfonamidas comumente usados como medicamentos humanos e veterinários, bem como herbicidas agrícolas, as quais a exposição contínua a essas substâncias podem causar toxicidade crônica após exposição prolongada em pequenas quantidades (Nasir *et al.*, 2024; Yao *et al.*, 2023).

Destacam-se também, os resíduos de origem farmacológica encontrados em fontes de água potável, por exemplo, águas superficiais e subterrâneas, e têm se tornado uma preocupação crescente para a saúde humana e ambiental devido à resistência microbiana que possíveis fitopatógenos podem desenvolver (Zhou *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2021; Minarini *et al.*, 2021). Com o agravante que sua presença no meio ambiente pode ocasionar problemas ambientais. Dentre eles pode-se citar o aumento da resistência bacteriana em ambientes naturais e de produção animal (Daniels *et al.*, 2021). Além dessas substâncias potencializar a codificação de genes responsáveis pelo desenvolvimento de persistência e tolerância em bactérias, o que pode ser um precursor do desenvolvimento de resistência em bactérias ambientais nocivas à saúde (Chukwu *et al.*, 2023).

Cheen *et al.* (2015) destacam a resistência aos fármacos induzida por metais potencialmente tóxicos. E isso, pode estar presente entre várias espécies microbianas podendo

desempenhar um papel importante no surgimento e disseminação da resistência aos fármacos em ambientes co-contaminados (metais e poluentes orgânicos persistentes- POP's). Estudos demonstraram que há correlação entre a tolerância de microrganismos a fármacos e metais potencialmente tóxicos. Os níveis relativamente baixos de metais potencialmente tóxicos em ambientes poluídos em humanos e animais tratados podem ser suficientes para induzir resistência bacteriana a antibióticos, por exemplo, uma bactéria com sequenciamento genômico LSJC7 apresentou na presença de arsênio, cobre e zinco um fortalecimento da resistência do genoma LSJC7 à tetraciclina. Acrescenta-se a resistência a antibióticos induzida por metais potencialmente tóxicos para uma combinação de arsênio e cloranfenicol em LSJC7, e cobre/zinco e tetraciclina na cepa suscetível a antibióticos *Escherichia coli* DH5 α (Chen *et al.*, 2015).

Segundo Ntabugi *et al.* (2021) a interação entre bactérias e poluição por metais potencialmente tóxicos confere tolerância aos metais e estimula a resistência aos fármacos, uma vez que a expressão dos genes é comum a ambos, ou seja, as bactérias em ambientes poluídos com metais potencialmente tóxicos tendem a desenvolver tolerância a esses metais em vez de genes de resistência antimicrobiana. Isso ocorreu porque a tolerância aos metais potencialmente tóxicos deu-lhes maiores chances de sobrevivência e conferiu indiretamente resistência aos antibióticos por co-seleção.

Desse modo, os produtos farmacêuticos junto com os PFCPs são contaminantes orgânicos emergentes com destaque para a sulfanilamida e cloranfenicol que são medicamentos antibacterianos mais utilizados atualmente. Estudos demonstram serem facilmente detectados em águas residuais e sedimentos. Somado a isso, demonstram uma forte resistência em serem retirados do ambiente pelos métodos convencionais de tratamento de água, principalmente, por serem resultantes de medicamentos anti-inflamatórios e antibióticos, que são frequentemente detectados em níveis acima do limite em resíduos ambientais. Nesse contexto, diversos pesquisadores propuseram métodos para tratar águas residuais poluídas com produtos farmacêuticos. No entanto, esses métodos são de baixa eficiência devido à natureza sintética e complexa dos produtos farmacêuticos (Wu *et al.*, 2022; Brahma *et al.*, 2021; Tan *et al.*, 2021).

No geral, o tratamento dessas substâncias pode ser dividido em três grupos: físicos (precipitação, sedimentação e adsorção), biológicos (tratamento aeróbio e anaeróbio) e químicos (oxidação avançada e eletrocoagulação). Nesse sentido, estudos indicam que o tratamento químico, mais especificamente, os processos oxidativos avançado (POAs) individuais (fenton, eletroquímico, fotocatalítico entre outros) se mostram promissores para a

remoção de fármacos de água e água residuais e podem ser empregados de modo individual ou combinado com outros processos, principalmente os físicos: adsorção e coagulação (Mondol e Jhung, 2022; Chen *et al.*, 2021; Nasir *et al.*, 2024). Embora alguns processos se mostrem ineficientes para determinados compostos como foi o caso do processo gama/periodato (PI) que é uma abordagem eficiente para eliminar e neutralizar poluentes orgânicos refratários, como antibióticos, mas, se mostrou ineficiente para a sulfanilamida por gerar espécies mais tóxicas do que a original (Yao *et al.*, 2023).

2.3 Metais potencialmente tóxicos

De modo geral, os metais são definidos quimicamente como elementos que conduzem eletricidade, possuem brilho metálico, são maleáveis e dúcteis, formam cátions e possuem óxidos básicos (Shriver e Atkins, 2003). Os metais ocorrem de modo natural na natureza, provenientes da formação de rochas e jazidas minerais, sendo assim, há concentrações normais desses metais no solo, na água e em seres vivos (Moreira, 2007). Além disso, é possível elencar as emissões vulcânicas, incêndios florestais e gêiseres como fonte naturais de metais (Souza *et al.*, 2015). Contudo, os metais se tornam potencialmente tóxicos quando há alguma interferência que eleve os índices de concentrações desses íons metálicos no ambiente ocasionando problemas relacionados à toxicidade e formação de compostos ou complexos metálicos potencialmente tóxicos. E estes por maioria das vezes não são biodegradáveis e uma vez no solo ou na água ocasionam o fenômeno de bioacumulação ao longo da cadeia trófica (Adaptado pela autora: Nascimento, 2022; Ayele *et al.*, 2021).

Uma das principais interferências que eleva a concentração de metais no ambiente é a ação humana com atividades intrínsecas à humanidade, por exemplo, a atividade industrial. As indústrias de um modo geral produzem diversos contaminantes, dentre eles altas concentrações de metais para o desenvolvimento de suas atividades (USP, 2018), por exemplo, a fabricação de baterias e ligas metálicas (Xavier, 2023). E agroquímicos, com a produção de pesticidas (Sauvé, 2014). Esses, quando não tratados de modo correto chegam ao ambiente por meio das águas residuais e contaminam a água e o solo (Silva *et al.*, 2016). Logo, os principais metais comumente relacionados a altos níveis de toxicidade em concentrações baixas são chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), cromo (Cr), cádmio (Cd) e arsênio (As) (Tabela 1).

Tabela 1 - Padrões de metais tóxicos em lançamento de efluentes

Metal	Valor máximo em efluentes (mg L⁻¹)
Arsênio	0,5
Cádmio	0,2
Chumbo	0,5
Cromo	0,5
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0

Fonte: Conama (2011).

Todos os metais citados na Tabela 1 são facilmente encontrados em materiais de uso cotidiano e quando descartados de modo incorreto contaminam o meio ambiente. O Pb pode ser encontrado em baterias, tintas à base de chumbo e sistemas de canalização antiga; o Hg é facilmente encontrado em lâmpadas fluorescentes e termômetros; o Ni em baterias e é muito utilizado em processos de galvanização; o Cr encontrado em produtos à base de couro e pigmentos; o Cd em fertilizantes fosfatados e em baterias, associado com Ni; o As em pesticidas e herbicidas. Além disso, há muitos outros metais que podem ocasionar toxicidade no ambiente, por exemplo, cobre (Cu) ferro (Fe) e zinco (Zn) entre muitos outros metais e compostos contendo átomos metálicos (Milhome *et al.*, 2018).

Esses metais potencialmente tóxicos também podem chegar ao meio ambiente por meio de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) descartados de modo incorreto (Cavalcante, 2022). Os metais em geral somam 60% da composição média dos REEE (Xavier, 2023). E ocasionam danos à saúde humana relacionados ao sistema respiratório, neurológico, nervoso, hepático, renal, cutâneo, reprodutivo, cardiovascular e digestório, além disso, é caracterizado como uma das causas de desenvolvimento de câncer, sobretudo o câncer de pulmão, ou até mesmo a causa de mortes (Franco *et al.*, 2021). Devido a esses potenciais malefícios oriundos dos metais no ambiente, há no Brasil a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) sob o nº 430 de 13 de maio de 2011 que tem por objetivo regulamentar e monitorar a emissão de resíduos orgânicos e inorgânicos em corpos de água, a Tabela 1 exemplifica esse quantitativo para alguns metais. Ela define as normas e condições de

padrões de lançamentos de efluentes nos corpos hídricos brasileiros, determinando os valores e limites máximos de concentração de metais permitidos nos efluentes de modo a assegurar a proteção do meio ambiente e principalmente da saúde humana (Conama, 2011).

Na literatura há diversos estudos que demonstram os riscos das elevadas concentrações de metais no ambiente e modos de remediação por meio de técnicas físicas e químicas. No entanto, é comum encontrar definições para metais potencialmente tóxicos de modo errôneo sendo referidos como “metais pesados” os quais definem um grupo heterogêneo de elementos: metais, semimetais e não metais que possuem número atômico maior que 20 ou densidade que varia de 3,5 e 7,0 g cm⁻³ (Lima e Merçon, 2011; Souza, Nobrega, Pontes, 2017). Isso ocorreu devido à primeira definição que se baseou na densidade para distinguir os metais pesados (Bjerrum, 1936) e posteriormente no peso ou massa atômica (Bennet, 1986; Lewis, 1993). Entretanto, essas propriedades físicas ao serem relacionadas à toxicidade em organismos vivos não se mostraram suficientes para descrever processos biológicos.

Ao passo que cada composto também se diferencia entre si diante das propriedades físico-químicas. Desse modo, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) levantou essa discussão devido a esse erro conceitual em muitas publicações, em 2002 no artigo intitulado - “*HEAVY METALS*” — *A MEANINGLESS TERM?* Discutindo a necessidade de desfazer esse erro conceitual se baseando na última subcamada eletrônica do átomo a ser ocupada, no comportamento do ácido de Lewis ou na classificação geoquímica dos elementos da tabela periódica como litófilo, calcófilo ou litófilo/calcófilo. Essas três classificações se norteiam em propriedades periódicas, nas quais levam em consideração a possibilidade de íons metálicos e seus compostos receberem elétrons e realizarem ligações químicas, uma vez que isso determina as possibilidades de formação de complexos metálicos e determinam níveis de toxicidade decorrente da estabilidade dos complexos formados. Entretanto, não foi fornecida uma nomenclatura para substituir o termo metais pesados. Dessa forma, ainda é comum encontrar na literatura o termo metal pesado em publicações recentes (Kramer *et al.*, 2023) ou a substituição desse termo por “metais traços”, porém é observada a mesma definição (Martins *et al.*, 2011).

Mediante a essa discussão, é perceptível que há um erro conceitual na própria palavra metal, na qual, ela por si só designa o metal puro. Além da palavra pesado que se refere a algo denso e está relacionado a massa atômica e não a toxicidade. Em contraponto, na literatura toxicológica e na legislação o termo metal é utilizado para significar o metal em seu estado metálico e todas as espécies químicas nas quais ele possa existir (Sisinno, Oliveira-Filho, 2021).

E isso não ocorre, pois a espécie metálica tem propriedades físico-químicas distintas dos seus compostos. E isso fez com que o conceito apresentado por Bennet e Lewis se tornasse insustentável e insuficiente quando a relação metal e toxicidade acontece. Dessa maneira, é notório que sempre o erro conceitual é não diferenciar essas variações nas quais os elementos que representam os metais podem aparecer. E isso leva a confusão de sempre comparar o metal puro com um composto ou íon. Desse modo, o sódio metálico e o cloreto de sódio seriam considerados equivalentes em termos de uso e toxicidade, porém, nenhum ser humano pode engolir sódio metálico (Na(s)) sem que sofra danos graves e potencialmente fatais, embora todos os seres humanos precisem de cloreto de sódio (NaCl) na dieta (IUPAC, 2002).

Recorrendo a essa problemática, desses termos gerarem essa ambiguidade, nesta pesquisa optou-se por denominar de metais potencialmente tóxicos. Logo, esse termo será associado a íons metálicos que em baixas concentrações no ambiente podem vir a constituir uma fonte potencial de ecotoxicidade e toxicidade. Na tentativa de substituir de modo correto o termo metais pesados que se referem de maneira equivocada a um grupo heterogêneo de substâncias, cuja presença está comumente relacionada a danos tóxicos em organismos vivos e poluição do ambiente a depender da sua concentração. Sendo assim, o conceito de metais potencialmente tóxicos apresenta-se como uma alternativa para essa substituição, pois para um metal ser potencialmente tóxico ele precisa estar biodisponível, ou seja, na espécie iônica ou ser participante de algum composto, o qual é denominado de composto metálico ou complexo.

Outro ponto importante é que o termo metal potencialmente tóxico também leva em consideração os apontamentos de Lima e Merçon, 2011 que demonstram que ao se falar de toxicidade por essas substâncias é importante levar em consideração a sua espécie química, as ligações possíveis para um determinado íon metálico a sua biodisponibilidade e potencial de absorção pelos organismos vivos. Tendo em vista que em água a toxicidade de um metal pode sofrer variações decorrentes da quantidade de carbonos suspensos em solução e do pH. Além disso, tal classificação tem o objetivo de que haja uma discussão ao se falar de metais potencialmente tóxicos com foco na base bioquímica da toxicidade e as propriedades periódicas dos compostos que possuem íons metálicos. E a partir disso, mediante a essa discussão será possível determinar quais espécies metálicas são provavelmente mais tóxicas e com predisposição de causar prejuízos a organismos vivos e ao meio ambiente.

2.4 Característica do ambiente Antártico

O continente antártico, com uma extensão de 14 milhões de km², é conhecido como um dos ambientes terrestres mais desafiadores. Localizado no ponto mais meridional da Terra e cercado pelo Oceano Antártico, seu clima é caracterizado por temperaturas extremamente baixas. Além disso, os ventos frontais predominantes na região e as áreas mais altas, como planaltos, podem variar de -25 °C no verão -70 °C no inverno. E nas áreas costeiras normalmente de -5 a -35 °C. O clima dinâmico contribui para a formação de extensas camadas de gelo, o que deixa apenas 0,3% da sua área continental livre (Ravindra, Chaturvedi, 2011; Menezes *et al.*, 2020).

Biogeograficamente, a região Antártica é subdividida em três grandes zonas, a Antártica Ocidental, Antártica Marítima e Subantártica. As condições climáticas diferem entre as regiões por características distintas, como variações na temperatura atmosférica, volume de precipitação, regime de ventos, oscilações na pressão atmosférica e a diversidade de espécies (Cañadas 2001). A região marítima compreende a costa ocidental, parte da Península Antártica, os arquipélagos adjacentes, e uma série de ilhas. Localizada nas latitudes mais baixas do continente, estas áreas apresentam condições climáticas mais amenas em comparação com a região continental, com uma das maiores extensões livres de gelo, com maiores índices de precipitação líquida (Convey, 2017).

Devido a isso, a Antártica é um ambiente com condições extremas e isolado que possibilita aos microrganismos oriundos desse ambiente serem considerados “incomuns”. Devido ao seu metabolismo diferenciado, ocasionado pela seletividade de organismos vivos que se adaptam a esse ambiente - com ciclos de gelo e degelo, alta incidência de radiação ultravioleta (UV), atividades geotérmicas e pressão ambiental (Coutinho *et al.*, 2021). Logo, os microrganismos dessa região se caracterizam com um potencial promissor para o desenvolvimento de biotecnologia, incluindo o foco na biorremediação de ambientes contaminados. Além disso, Os padrões de diversidade macro e microbiológica nos ambientes antárticos são influenciadas por condições climáticas e propriedades do solo de estresse térmico, umidade, intensas radiações UV, alta salinidade, condições de pH, carbono, longos períodos de ausência de luz e eventos de congelamento e descongelamento (Cabrerizo *et al.*, 2012). Para sobreviver, as comunidades antárticas requerem adaptações bioquímicas e fisiológicas. Essas adaptações são frequentemente acompanhadas por modificações tanto na regulação gênica quanto nas vias metabólicas, aumentando molecularmente a possibilidade de

encontrar metabólitos funcionais únicos (Lee *et al.*, 2019). Ademais, nesse continente há ilhas com atividade geotermal, como a ilha *Deception*, localizada no arquipélago *Shetland* do Sul. Sua atividade geotérmica é devido a intensa atividade vulcânica por meio das fumarolas, além do seu importante histórico de exploração de óleo de baleia. Por essa razão a ilha *Deception*, é um dos pontos turísticos na Antártica para a visita de suas baías naturais com águas termais em *Whalers Bay* (Costa *et al.*, 2023).

Estudos demonstram que tanto a biomassa viva ou morta de fungos filamentosos possui potencial para a descontaminação de ambientes. Com destaque para a biomassa morta devido ao seu menor custo, apresenta maior taxa de remoção, fácil manutenção, possibilidade de recuperação e reutilização da célula e baixa demanda energética. Além disso, há possibilidade de recuperar íons metálicos economicamente valiosos por meio da regeneração e utilizá-los novamente, assim como, outras substâncias de interesse econômico (Ayele *et al.*, 2021).

Uma vez que fungos filamentosos possuem potencial biotecnológico para a descontaminação de ambientes e levando em consideração o ambiente Antártico o qual propicia a esses fungos condições de adaptação se torna pertinente a investigação da tolerância desses microrganismos a metais potencialmente tóxicos, tal qual, a sua capacidade adsorptiva de contaminantes. Tendo em vista isso, a Ilha *Deception* se mostra uma fonte potencial de pré-seleção desses microrganismos devido a existente atividade vulcânica, pois uma das fontes naturais de íons metálicos no ambiente são os vulcões, cerca de 80% das concentrações naturais (Souza *et al.*, 2015).

Ademais, a Ilha *Deception* apresenta locais que são considerados com pouco impacto de ações antropogênicas (Lago Cratera e Baía da Fumarola), o qual, o microbioma mostrou genes de resistência/tolerância quase inteiramente a metais potencialmente tóxicos (Centurion *et al.*, 2022). Devido a essa conjuntura torna-se pertinente um estudo dos fungos filamentosos da ilha *Deception* de modo a identificar quais são as cepas de fungos que possam ser resistentes a metais potencialmente tóxicos. De modo a desenvolver uma biotecnologia que possa retirar metais potencialmente tóxicos do ambiente e moléculas orgânicas de interesse ambiental por meio da adsorção dessas substâncias em biomassa fúngica.

2.5 Biossorção

O processo de descontaminação de ambiente por microrganismo é denominado de biossorção, a qual, pode ser definida como a tecnologia que faz uso, por exemplo, de biomassa microbiana, viva ou morta, para a remoção, retenção e recuperação de contaminantes em

ambientes líquidos (Farias, 2014). Os microrganismos possuem uma grande capacidade de descontaminação de ambientes, principalmente, por agroquímicos e metais potencialmente tóxicos (Sriharsha, Kumar e Savitha, 2017).

Tal definição geralmente é associada a remoção de metais potencialmente tóxicos por esses microrganismos e é utilizado para abranger a captação/absorção de metais por toda a biomassa, tanto viva quanto morta, através de mecanismos físico-químicos tais como adsorção ou troca iônica, por ser um adsorvente de baixo custo para a remoção de íons de metais tóxicos (Ayele *et al.*, 2021)

2.6 Recuperação de metais com biomassa microbiana

A absorção de metais através da biomassa fúngica, seja viva ou morta, tem sido amplamente estudada (Sen *et al.*, 2015). A utilização de células fúngicas inativadas para a remoção de íons metálicos tem se destacado devido a diversas vantagens em relação ao uso de células vivas. Entre os principais benefícios estão: (a) a imunidade do sistema de remoção à toxicidade dos metais, o que preserva a eficiência do processo; (b) a dispensa da necessidade de fornecer meios e nutrientes para o crescimento da biomassa, simplificando o manejo; (c) a facilitação da dessorção dos íons e metais adsorvidos, o que possibilita a reutilização da biomassa; e (d) a possibilidade de integração da biomassa inativada aos modelos matemáticos e teorias convencionais usados em sistemas de adsorção tradicionais, permitindo uma adaptação mais fluida aos métodos estabelecidos (Kapoor; Viraraghavan 1998).

O potencial de remoção de íons metálicos de soluções aquosas, foi evidenciado também por biomassa de cianobactéria. *Nostoc* sp. MK-11, a qual, foi estudada como biossorvente para a remoção de Cádmio e Chumbo de soluções aquosas sintéticas. Os experimentos mostraram que a adsorção máxima de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} ocorreu com 1 g de biomassa seca de *Nostoc* sp. MK-11, concentrações iniciais de metal de 100 mg. L⁻¹ e 60 minutos de contato, em pH 4 e 5, respectivamente. A caracterização das amostras antes e depois da adsorção foi realizada por FTIR e SEM, e um modelo cinético de pseudo segunda ordem ajustou-se melhor aos dados. A isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu o processo de adsorção, com capacidades máximas de 75,76 mg g⁻¹ para Cd^{2+} e 83,96 mg g⁻¹ para Pb^{2+} . A dessorção mostrou eficiência acima de 90%, evidenciando a reutilização eficaz da biomassa (Kaleem *et al.*, 2023). O uso de células de levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi revisado por Soares e Soares (2012), que destacaram o impacto das propriedades físico-químicas da solução na eficiência da remoção de metais. Também foram abordados o papel da especiação química na previsão e otimização da

eficiência da remoção de metais, bem como a recuperação seletiva dos metais potencialmente tóxicos.

2.7 HDLs

Os HDLs são materiais com estrutura lamelar (Silva *et al.*, 2024). Devido a sua estrutura os HDLs também apresentam estabilidade química e flexibilidade da sua composição (Luo *et al.*, 2023; Sadat, Kucukcongar, Turkyilmaz, 2023). As propriedades citadas dos HDLs são possíveis devido a sua camada catiônica do laminado, que lhe permite realizar troca iônica. Essa camada condiciona aos HDLs a característica de possuir uma seletividade aniônica, a qual sofre influência da força motriz, da morfologia do HDL, da capacidade de troca iônica e do arranjo aniônico.

Mediante esses fatores, o desempenho do HDL pode ser moldado a partir de ajustes na relação da concentração molar dos cátions metálicos utilizados e a espécie metálica utilizada, propiciando ajustes no espaçamento entre as camadas metálicas (Tang *et al.*, 2022). Além disso, a adição de íons hospedes em HDLs pode proporcionar a expansão da rede e o aumento da troca iônica, possibilitando maiores possibilidades de modificações (Bao *et al.*, 2020). E isso permite ajustes quanto a eficiência de remoção frente a um analito.

Outro aspecto importante é a combinação que pode ser obtida na formação do HDL junto a outras fontes de biossorventes, os quais podem modificar a estrutura da camada catiônica, uma vez que as lamelas são constituídas pelos arranjos de cátions di e trivalentes (Sadat, Kucukcongar, Turkyilmaz, 2023). Esse rearranjo permite que as concentrações de reagentes e material orgânico sejam ajustados até se obter uma melhor taxa de remoção de um determinado analito. Tais características confere a esses materiais atributos promissores para estudos de adsorção e separação seletiva de determinadas substâncias que venham a ser potenciais contaminantes, por exemplo, metais potencialmente tóxicos e compostos orgânicos.

Logo, se torna pertinente estudos utilizando esses materiais para avaliar a sua capacidade de adsorção e aplicação de métodos eficientes de remoção de contaminantes do ambiente, pois surgem como uma possibilidade de material para estudos de adsorção com o objetivo de remover contaminantes do ambiente por apresentarem eficiência, baixo custo na sua síntese e capacidade de adsorção de alguns compostos, assim como a flexibilidade de modificação para a otimização das suas camadas lamelares.

2.8 Adsorção

A adsorção consiste na adesão de átomos ou moléculas de um fluido (líquido ou gás) na superfície de um sólido, esse fenômeno ocorre devido às forças interativas entre as substâncias envolvidas. A substância adsorvida é chamada de adsorvato e o material que adsorve é o adsorvente/substrato. Logo, o processo inverso da adsorção é a dessorção. A adsorção pode ocorrer de duas formas: física, denominada de fisissorção ou química, também referida por quimissorção (Atkins e Paula, 2008).

A primeira é causada, principalmente, por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Assim, isso significa que as moléculas se encontram fracamente ligadas à superfície e os valores de adsorção são baixos. Devido a essas interações serem fracas a entalpia de adsorção física é de cerca de 20 kJ mol^{-1} , uma energia insuficiente para que ligações sejam rompidas. Por isso, a identidade do adsorvato é mantida.

A segunda há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente e a transferência de elétrons equivalentes à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Com isso, a variação da concentração de soluto se dá pela migração dos componentes de uma fase para outra utilizando como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente; a fase fluida passa continuamente até que não haja mais transferência de massa. Sendo assim, as partículas do adsorvato unem-se ao adsorvente por meio de ligações químicas, habitualmente covalentes. Outros fatores que diferenciam os tipos de adsorção é que na física são formadas multicamadas e é um processo reversível. Já na química são formadas apenas monocamadas, sendo geralmente um processo irreversível (Foust *et al.*, 1982).

Muitos são os fatores que podem influenciar o processo de adsorção como: a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (Cooney, 1999). Além disso, de acordo com Nascimento (2014) há outros fatores importantes que devem ser considerados, como: a natureza da interação entre adsorvato e adsorvente, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão da adsorção (monocamada ou multicamada) e a interação do solvente com superfície sólida (efeito solvatação).

2.8.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção de um determinado adsorvato na fase fluida em um dado intervalo de tempo. Esse processo envolve a transferência de massa dos elementos que estão contidos em uma determinada massa líquida externa para dentro da partícula do adsorvente. Tal migração, do exterior para o interior do adsorvente, ocorre por meio dos macroporos e pode ser descrita de três formas **i)** transferência de massa externa: é a transferência de adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente por meio de uma camada de fluido contendo o adsorvato que envolve a superfície externa do adsorvente **ii)** difusão no poro: nesta ocorre a entrada da partícula de adsorvato através dos macroporos até o interior do adsorvente **iii)** difusão na superfície: é a adsorção das partículas de adsorvato na superfície dos poros do adsorvente (Nascimento, 2014; Nascimento, 2020).

2.8.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção estão relacionadas com a quantidade de soluto na solução quando atinge o equilíbrio. Dessa forma, a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser calculada e ser relacionada a concentração. Desta maneira gráficos relacionando q_e e concentração de soluto na fase líquida (C_e) podem ser construídos. Esta relação é dada por meio da expressão:

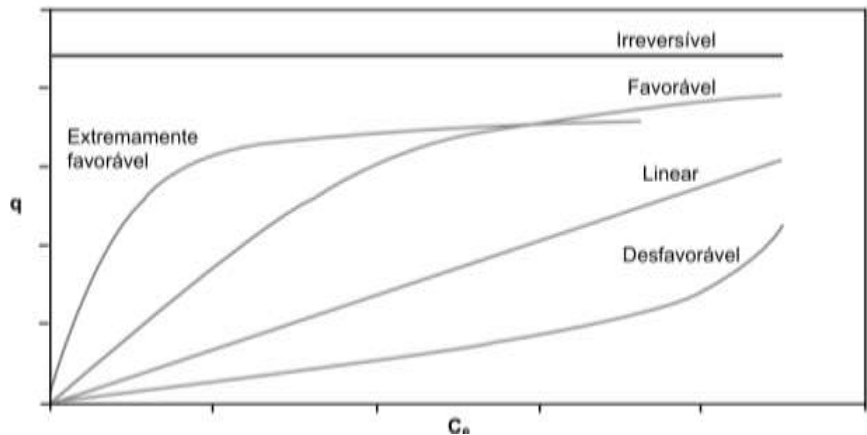
$$q_e = (C_o - C_e)V/m$$

Onde:

- q_e : capacidade de adsorção (mg g^{-1});
- C_o : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});
- C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- V : volume da solução (L);
- m : massa do adsorvente (g).

O gráfico correspondente a adsorção depende do modelo matemático utilizado para o tratamento dos dados e podem ser representados de diferentes formas e apresentar diversas informações a respeito do mecanismo de adsorção como é possível observar na Figura 1.

Figura 1 - Maneiras distintas de isotermas de adsorção



Fonte: Nascimento (2020).

Analisando a Figura 1 é possível observar que há diferentes formas de isotermas com cinco variações, as quais indicam diferentes formas com que o adsorvente irá adsorver o adsorvato e se esse quantitativo é economicamente viável para possível purificação de um líquido. A isoterma linear demonstra que há uma proporcionalidade entre a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente e não indica uma capacidade máxima de adsorção. As isotermas favoráveis são bastante eficientes devido apresentarem que ocorreu uma extração alta do adsorvato mesmo em pequenas concentrações. Já as isotermas desfavorável e irreversível representam que houve uma baixa capacidade de adsorção do adsorvato no adsorvente mesmo em elevadas concentrações de adsorvato no equilíbrio na fase líquida (Nascimento, 2014; Nascimento, 2020; Santos, 2021).

Diante desse exposto, diferentes modelos matemáticos de isotermas foram propostos. Todos eles com a finalidade de interpretar a relação entre adsorvato e adsorvente com base em ajuste dos dados experimentais dos valores obtidos para q_e versus C_e . Cada um desses modelos possui seus parâmetros (dois ou mais). Dentre os mais utilizados na literatura destaca-se a isoterma de Freundlich e Langmuir (Nascimento, 2020).

A isoterma de Freundlich estabelece a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução adequada para sistemas não ideais com superfícies altamente heterogêneas e admite a formação de multicamadas (Castellan, 1986; Freundlich, 1907), através da seguinte equação:

$$q_e = K_F(C_{eq})^{(1/n)}$$

onde:

- q_e é a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});
- K_F é a constante de Freundlich, indicando a capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$);
- $1/n$ é uma medida da heterogeneidade da superfície;
- C_{eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

Já a isoterma de Langmuir assume uma superfície homogênea onde a adsorção ocorre em locais específicos, com uma camada única de adsorvato sem interação com as moléculas do soluto formando uma monocamada na superfície livre (Langmuir, 1918). Esta isoterma é descrita pela equação:

$$q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

onde:

- q_e é a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});
- q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
- K_L é a constante de Langmuir relacionada à afinidade de adsorção (L mg^{-1});
- C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio mg L^{-1} .

Logo, cada uma dessas isotermas tem suas particularidades e é aplicada conforme o tipo de adsorvente e adsorvato em estudo, bem como as condições do sistema de adsorção. Assim sendo, a escolha da isoterma adequada é crucial para a correta interpretação dos dados experimentais e para o desenvolvimento de modelos de adsorção eficazes.

Para calcular a porcentagem de remoção de um soluto em um determinado tempo de adsorção, basta usar a expressão descrita abaixo de acordo com Cunha *et al.* (2018).

$$\% \text{ de remoção} = [(C_i - C_f) / C_i \times 100]$$

Onde:

- C_i é a concentração inicial do soluto em solução mg L^{-1} ;
- C_f é a concentração final do soluto em solução mg L^{-1} ;
- % de remoção é o total de soluto removido da solução em um dado intervalo de tempo em porcentagem.

2.9 Espectrometria de Absorção Atômica (atomic absorption spectrometry – AAS)

A absorção atômica é uma técnica analítica usada para determinar a concentração de elementos na maioria dos tipos de amostras, exceto moléculas orgânicas. Esse método é amplamente utilizado na análise química, principalmente, para elementos metálicos (Krug, Nóbrega, Oliveira, 2006). Esta técnica possibilita uma infinidade de aplicações, especialmente, para pesquisas com foco em contaminantes ambientais. Logo, é um método com boa seletividade, sensível e preciso. No entanto, tal precisão e sensibilidade exige uma calibração rigorosa e manutenção constante.

Desse modo, a espectrometria de absorção atômica parte do princípio de que todos os átomos absorvem luz, e essa absorção, a depender do átomo, são em comprimentos de ondas específicos (Walsh, 1955). Assim, o monocromador do equipamento fornece apenas a radiação necessária para o ensaio. Desse modo, essa técnica atribui especificidades para a análise quantitativa da concentração, uma vez que, a quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração de átomos absorvida no percurso óptico. Com isso, o detector transforma o sinal óptico numa medida elétrica, que é enviada para um processador que tem a função de quantificar a concentração, e isso possibilita a sua aplicação em análises quantitativas do elemento analisado (Saran, 2010).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de adsorção da biomassa fúngica de isolados da Antártica e de dois HDLs para a adsorção de metais potencialmente tóxicos e compostos orgânicos de interesse ambiental.

3.2 Objetivos específicos

- Isolar fungos de solos e sedimentos antárticos por meio de cultura enriquecido com sais de níquel, cobre, chumbo e zinco;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes obtido a partir da biomassa fúngica dos fungos selecionados neste estudo;
- Avaliar a capacidade de adsorção de níquel e compostos orgânicos de interesse ambiental utilizando HDLs como adsorvente.

4 METODOLOGIA

4.1 Área de coleta

A ilha *Deception* é uma das ilhas mais visitadas da Antártica devido à sua geologia diferenciada e o seu papel histórico como local de exploração de óleo de baleia. Ela está localizada mais especificamente no arquipélago *Shetland* do Sul (Figura 2), situada no sul do Oceano Antártico, a cerca de 100 quilômetros ao norte da Península Antártica. É uma ilha vulcânica conhecida por sua caldeira vulcânica inundada, que forma uma baía natural chamada *Port Foster* (Costa *et al.*, 2023).

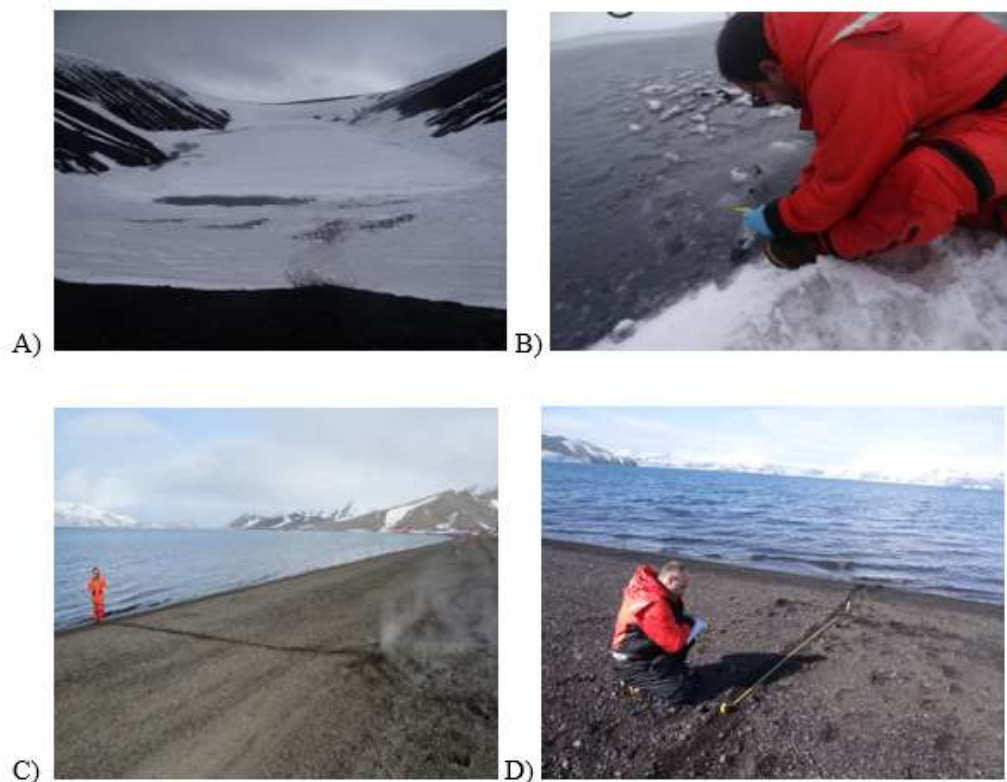
Figura 2 - Imagem de satélite da ilha *Deception* no arquipélago *Shetland* do Sul (*Google Earth*)



Fonte: Costa *et al.* (2023).

As amostras de solo usadas na seleção dos microrganismos foram coletadas na Ilha *Deception* da Antártica na expedição XXXVI, realizada em novembro e dezembro de 2017. O material foi coletado nos pontos denominados P1 Crater Lake (CR) e Fumarole Bay P1 (FB) (Figura 3). As coordenadas da coleta estão descritas na Tabela 2.

Figura 3 - Pontos de coleta de solos na ilha *Deception* durante a expedição OPERANTAR XXXVI (Novembro e Dezembro de 2017). A e B) – Crater Lake. C e D) Fumarole Bay



Fonte: Duarte (2017).

Tabela 2 - Localização geográfica dos pontos de coleta das amostras de solo

Local de coleta	Coordenadas geográficas	Data da coleta
Ilha Deception – Crater Lake	62°58'52,0''S	09/12/2017
	60°39'62,9''W	
Ilha Deception – Fumarole Bay	62°58'02,5''S	09/12/2017
	60°42'35,6''W	

Fonte: Duarte (2017).

O estudo referente aos isolamentos dos fungos filamentosos ocorreu no Laboratório de Microbiologia, Imunologia e Parasitologia - LabMip da Universidade Federal de Alagoas - *Campus Arapiraca*.

4.2 Seleção dos fungos filamentosos com tolerância aos metais tóxicos cobre, zinco, níquel e chumbo.

Os reagentes utilizados para o meio de cultivo líquido das amostras de solos e suas respectivas concentrações seguem descritos abaixo:

- Extrato de malte 20 g L⁻¹;
- Glicose monohidratada 20 g L⁻¹;
- Antibiótico Cloranfenicol 200 mg L⁻¹;
- Água destilada 45 mL.

Para a preparação do meio de cultivo sólido foram empregados os mesmos reagentes com suas respectivas concentrações com o acréscimo do reagente ágar na concentração de 15 g L⁻¹. Quanto ao enriquecimento do solo, foram utilizados os seguintes sais como fontes dos íons metálicos Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺:

- Sulfato de Zinco (ZnSO₄) 1 g L⁻¹;
- Sulfato de Níquel (NiSO₄) 1 g L⁻¹;
- Sulfato de Cobre (CuSO₄); 1 g L⁻¹
- Acetato de Chumbo (Pb(C₂H₃O₂)₂) 1 g L⁻¹.

O meio líquido foi preparado enriquecido com os sais metálicos citados acima no volume de 45 mL para as duas amostras de solo. Além disso, foi preparado dois mix de metais, o primeiro denominado MM1 continha os íons Zn²⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺, empregando uma massa de sal 0,045 g para cada íon correspondente. O segundo mix, nomeado de MM2, continha 4 íons metálicos (Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺) com massa de 0,045 g para cada sal. Nos meios de cultivo foi adicionado o antibiótico cloranfenicol, afim de eliminar bactérias presentes e condicionar a seleção apenas aos fungos. O meio preparado foi distribuído em 12 Erlenmeyers e adicionado 5 g de solo CR ou FB em cada Erlenmeyer (Tabela 3).

Tabela 3 - Distribuição dos metais nos meios líquidos utilizados para o isolamento de fungos nas amostras de solo

Solo P1 Crater Lake (CR)		Solo Fumarole Bay P1 (FB)	
Erlenmeyer 1	CR ZnSO ₄	Erlenmeyer 7	FB ZnSO ₄
Erlenmeyer 2	CR NiSO ₄	Erlenmeyer 8	FB NiSO ₄
Erlenmeyer 3	CR CuSO ₄	Erlenmeyer 9	FB CuSO ₄
Erlenmeyer 4	CR (Pb(C ₂ H ₂ O ₂) ₂)	Erlenmeyer 10	FB (Pb(C ₂ H ₂ O ₂) ₂)
Erlenmeyer 5	CR MM1	Erlenmeyer 11	FB MM1
Erlenmeyer 6	CR MM2	Erlenmeyer 12	FB MM2

Fonte: A autora (2024).

Para finalizar, o processo de seleção dos fungos com tolerância a metais potencialmente tóxicos os Erlenmeyer foram colocados em incubadora com agitação tipo haker a 15 °C até 7 dias. Todos esses procedimentos foram realizados seguindo todas as normas de ambiente esterilizado para a não contaminação da solução, solo utilizado e do profissional que manuseou os procedimentos.

4.3 Procedimentos de inoculação dos microrganismos selecionados

Após um período de 7 dias de incubação as amostras destes foram inoculadas em meios de cultivo sólido enriquecidos com os sais dos metais usados na etapa anterior (Tabela 4). O meio de cultivo sólido foi distribuído em placas Petri de 75 mL. Nelas foram inoculados 500 µL da solução estoque de cada amostra (vide Tabela 3). Além disso, foi realizada uma diluição da solução estoque com solução salina (cloreto de sódio – NaCl) a 20% com volume de 9 mL para cada amostra. Nessa solução salina foi adicionado 1000 µL (10%) da solução estoque. E por fim, foi inoculado 500 µL da solução (solução salina e 1000 µL da solução estoque) nas placas Petri. Conforme descrito na Tabela 4.

As respectivas soluções foram inoculadas nas placas utilizando-se o sistema de exaustão dentro de uma capela com ambiente estéril e uma alça de drigalski. Após isso, as respectivas

placas foram incubadas a 15°C. Foi estimado o tempo de espera de trinta (30) dias para o crescimento dos fungos.

Tabela 4 - Distribuição dos metais nos meios sólidos utilizados para o isolamento de fungos nas amostras de solo

Solução estoque (10^{-1})		Solução diluída (10^{-2})	
Placa 1	CR ZnSO ₄ 10^{-1}	Placa 7	FB ZnSO ₄ 10^{-2}
Placa 2	CR NiSO ₄ 10^{-1}	Placa 8	FB NiSO ₄ 10^{-2}
Placa 3	CR CuSO ₄ 10^{-1}	Placa 9	FB CuSO ₄ 10^{-2}
Placa 4	CR (Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂) 10^{-1}	Placa 10	FB (Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂) 10^{-2}
Placa 5	CR MM 10^{-1}	Placa 11	FB MM 10^{-2}
Placa 6	CR MMPb 10^{-1}	Placa 12	FB MMPb 10^{-2}

Fonte: A autora (2024).

4.4 Isolamento e preservação dos microrganismos selecionados

Nesta etapa isolou e separou os microrganismos dos demais tendo em vista seus aspectos macroscópicos. Durante um período de trinta dias, as placas foram observadas para identificar o crescimento de fungos. Após constatar o crescimento e tamanho de aproximadamente 3 mm da colônia, os procedimentos de isolamento (repique) foram iniciados em placas Petri médias (25 mL) com meio de cultura sólido contendo os mesmos componentes citados na seção 5.3, com exceção dos sais usados como fontes dos íons metálicos de interesse.

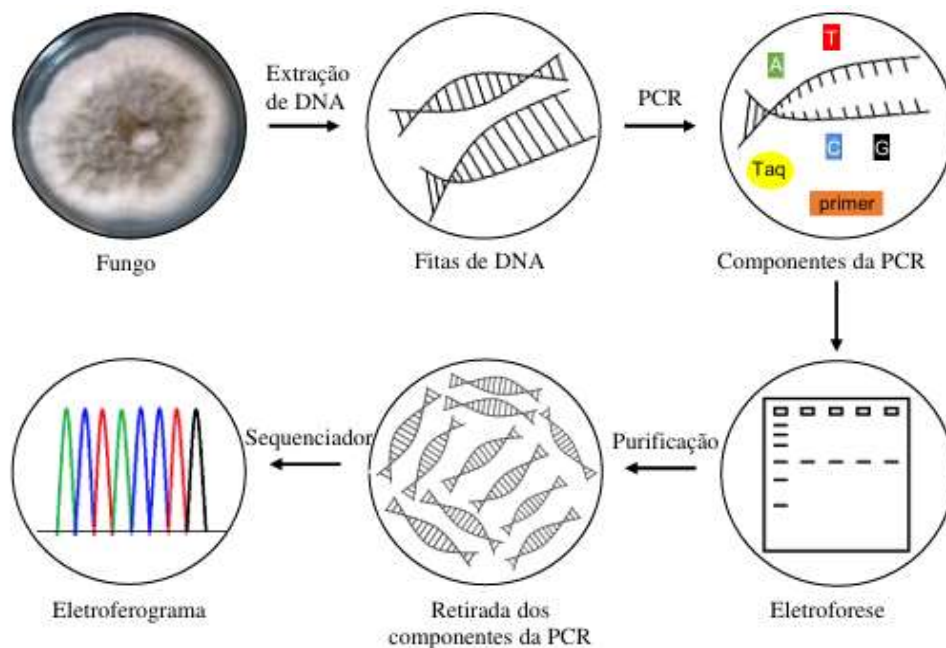
A partir desse momento, os microrganismos selecionados não estavam expostos aos íons metálicos potencialmente tóxicos. O mesmo procedimento foi realizado para o isolamento de leveduras, com a única diferença que a pureza destas foi avaliada por meio da confecção de lâminas com a coloração de Gram (técnica de coloração histológica de larga utilização na bacteriologia) e observados em microscópio óptico (modelo 170, Nova Optical 170, São Paulo, Brasil). Ao término do isolamento, os microrganismos foram preservados em solução de glicerol 20% e armazenados em um ultra freezer com temperatura de -85,0 °C. Para seguir com

a produção de biomassa e os demais estudos, os fungos eram reativados ou repicados em meio de cultivo sólido com incubação a 15 °C durante 7 ou 14 dias. Desse modo sempre eram utilizados micélios jovens.

4.5 Etapas de identificação dos fungos filamentosos

As etapas de identificação dos fungos filamentosos estão expressas no esquema abaixo (Figura 4). Inicialmente foi realizada a extração do DNA do fungo, a partir do rompimento da parede celular e das membranas, depois foi realizada a remoção de possíveis impurezas para se obter o DNA nuclear. Após isso, houve a aplicação da técnica da reação em cadeia da polimerase (Polymerase Chain Reaction - PCR) para que a sequência de DNA fosse amplificada. Em seguida, ocorreu a visualização do segmento de DNA que foi amplificado por meio da eletroforese e, logo em seguida, a retirada dos reagentes que foram utilizados durante a PCR. A seguir, realizou-se o sequenciamento que localiza os grupos adenina, citosina, guanina e timina em um fragmento do DNA coletado e preparado. Por fim, foi realizado a comparação da sequência obtida com sequências já registradas em bancos de dados para a identificação da espécie em estudo. Essa última etapa ocorre em parceria com o Laboratório de Divisão de Recursos Microbianos (DRM) da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp (Campinas, Brasil). Conforme o esquema abaixo, Figura 4.

Figura 4 - Esquema com etapas de identificação molecular dos fungos



Fonte: Takahash *et al.* (2017).

4.6 Crescimento dos fungos filamentosos isolados em meio sólido enriquecidos com Pb^{2+} e Zn^{2+}

Após isolamento, foram preparados meios sólidos enriquecidos com Pb^{2+} e Zn^{2+} e distribuídos em placas de 25 mL, além dos meios sem estes metais. Seguiu-se com a replicação de cada fungo em duas condições: **i)** meio extrato de malte sem metal e **ii)** meio extrato de malte com seus respectivos metais de isolamento. Após isso, essas placas foram condicionadas a 15° C e o crescimento foi observado por período de 7 e 14 dias. O crescimento foi avaliado por meio da medição das colônias na vertical e horizontal utilizando um paquímetro.

4.7 Produção de biomassa fúngica em meio líquido enriquecido com Pb^{2+} e Zn^{2+}

Foi realizado cultivo em meio líquido com concentrações de 250 mg L⁻¹ de Pb^{2+} ou Zn^{2+} , para cada respectivo fungo e seu metal de isolamento, com o intuito de identificar quais seriam os fungos filamentosos que teriam o melhor crescimento em meio líquido enriquecido com esses metais.

Após essa identificação foram inoculados discos de 5 mm dos fungos em meio líquido com os seus respectivos metais de isolamento, com três condições em triplicata: **i)** controle, sem os íons metálicos de interesse (Zn^{2+} e Pb^{2+}); **ii)** com os íons metálicos na concentração de 250 mg L⁻¹ no meio líquido; **iii)** com os íons metálicos na concentração de 500 mg L⁻¹ no meio líquido. Devido a solubilidade do $Pb(C_2H_2O_2)_2$ não ocorreu ensaios de 500 mg L⁻¹ para o Pb. Em seguida, 5 discos de 3 mm contendo células dos fungos de interesse, extraídas do micélio da extremidade da colônia, foram transferidos para o meio de cultura líquido em erlenmeyer de 125 mL e depois submetidos a agitação em mesa agitadora com movimento mecânico de 150 rotações por minuto (rpm). Verificou-se qual teria o melhor crescimento após 14 dias.

Ao término dos 14 dias o meio foi centrifugado e separado a biomassa do sobrenadante. A biomassa fúngica que cresceu no meio controle foi lavada com solução salina 0,9% (NaCl) duas vezes e água destilada estéril, duas vezes, seguida de centrifugação (2500 rpm) e separada para os testes de adsorção. A biomassa que cresceu no meio contendo íons metálicos Zn^{2+} ou Pb^{2+} também foi lavada, centrifugada e armazenadas para análise de bioadsorção após essas etapas, o material obtido para os testes foi seco por liofilização.

4.8 Preparo das amostras para avaliar bioadsorção dos metais Zn^{2+} e Pb^{2+}

A bioadsorção do metal Zn^{2+} foi avaliada na amostra F2.CR.Zn e o metal Pb foi avaliada nas amostras do fungo F5.CR.Pb. Inicialmente as amostras foram preparadas por digestão ácida para análise de quantificação dos metais. Sendo assim, foram transferidos 50 mg de biomassa para um tubo de digestão e acrescentado 2 mL de ácido nítrico concentrado (65%) e aguardado 48 h em pré-digestão. Após isso, os tubos contendo as amostras foram transferidos para um bloco digestor e elevado a temperatura a 95 °C, com aumento gradativo até 120 °C. As amostras foram mantidas no bloco digestor até ficarem completamente homogêneos e incolores. As biomassas analisadas foram a F2.CR.Zn obtidas nas concentrações de 500 e 250 mg. L⁻¹ e F5.CR.Pb, na concentração de 250 mg L⁻¹ para cada metal citado a cima.

4.9 Obtenção de adsorvente com as biomassas fúngicas selecionadas

A biomassa fúngica foi obtida por meio do cultivo dos fungos F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb em meio líquido e sem a presença de sais dos metais. Desse modo, os referidos fungos foram inoculados em meio de cultivo líquido, 100 mL. Durante o tempo de incubação de quatorze dias, os meios contendo os fungos permaneceram sob agitação em mesa agitadora a 15° C e rotação de 150 rpm.

Após o tempo de crescimento, a biomassa dos fungos crescidos foi separada do meio de cultura por meio de centrifugação por 10 minutos a 2500 rpm. Após essa etapa, a biomassa foi lavada utilizando-se quatro ciclos: duas vezes com solução salina (0,9%) e mais dois ciclos com água destilada. A mistura foi novamente centrifugada e as biomassas foram liofilizadas. Após a secagem, a biomassa foi macerada com a adição de solventes (etanol e isopropanol) até se tornar um pó homogêneo e filtrada sob baixa pressão.

A primeira maceração utilizou-se 5 mL de etanol, a segunda, ocorreu com isopropanol (3 mL). Em seguida, a terceira maceração, foi realizada com 5 mL de etanol e filtrada utilizando-se para lavar etanol, 90 mL. Depois disso, a biomassa foi lavada em água deionizada em abundância sob filtração. Para finalizar, a biomassa foi macerada, pela quarta vez, e lavada utilizando-se 90 mL de etanol sob filtração, depois foi lavada novamente com água deionizada em abundância sob filtração e, por fim, foi submetida à liofilização. Tal procedimento foi realizado para romper a parede celular e liberar os metabólitos intracelulares de modo a restar apenas a parede celular do fungo.

O material de biomassa fúngica obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os espectros foram obtidos com 30 varreduras realizadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} em aparelho modelo IRPrestage-21 (Shimadzu, Japão) acoplado a módulo ATR com cristal de diamante, com auxílio do software IR solution.

4.10 Síntese dos HDLs

Os HDLs foram sintetizados por Silva *et al.* (2024), os quais foram cedidos para esta pesquisa. Desse modo, a síntese dos HDLs foi realizada pelo método de coprecipitação em pH alcalino constante ($\text{pH} = 10$), conforme metodologia adotada por Reichle (1986). Foi preparado na proporção molar (5:1) para os íons metálicos a partir de soluções metálicas mistas contendo nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em água deionizada.

Para a síntese do HDL1 foi utilizado solução de nitrato de sódio (NaNO_3) de 80 mg L^{-1} . E para a síntese do HDL2 foi usado uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) de 80 mg L^{-1} . Depois disso, houve o gotejamento lento da solução metálica mista em cada respectiva solução. Além disso, para manter o pH em 10 foi usada solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L^{-1} , para a correção do pH quando necessário.

O procedimento foi realizado sob agitação mecânica e à temperatura ambiente. Após isso, os HDLs foram deixados em repouso para que ocorresse a formação do sólido durante 2 h. Em seguida o sólido formado foi centrifugado por 10 min para separação das fases e lavados 5 vezes com água deionizada. O gel resultante foi deixado em estufa a 60 °C por 24 horas e o material obtido foi macerado até obtenção de um pó fino. A concentração da solução para a síntese dos HDLs foi determinada de modo a conter NO_3^- e CO_3^{2-} suficiente para que a relação molar com o metal Al^{3+} fosse quatro vezes maior do que a necessária para a intercalação dos íons. As caracterizações dos HDLs foram realizadas por meio das técnicas de análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial (TG/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração por Raio-X, descritas por Silva *et al.* (2024).

4.11 Ensaios de adsorção com biomassa fúngica e HDLs

Para o estudo de adsorção, inicialmente, foram realizados ensaios de cinética para determinar o tempo mínimo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção, com o fim de se propor o tempo dos ensaios para construção das isotermas de adsorção. Ensaios de

isotermas de adsorção ocorreram apenas com os compostos que apresentaram adsorção no ensaio de cinética.

Os ensaios iniciaram utilizando o adsorvente constituído de biomassa F3.FB.Pb, Desse modo foram analisados alguns metais e compostos conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Compostos utilizados no estudo de adsorção, concentração e adsorventes

Composto	Concentração mg.L⁻¹	Adsorvente
Chumbo	300	F3.FB.Pb
Níquel	7,58	F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb
AM	20	F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb
Aminofilina	20	F3.FB.Pb
Cloranfenicol	20	F3.FB.Pb
Sulfanilamida	100	F3.FB.Pb
Sulfadiazina	100	F3.FB.Pb

Fonte: A autora (2024).

O ensaio de cinética com o chumbo foi realizado em um litro de solução e 100 mg de biomassa do fungo F3.FB.Pb. Assim, foram coletadas 15 mL da mistura nos tempos de 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min. Após isso, cada amostra foi filtrada e separada para análise de quantificação do metal.

O ensaio da cinética de adsorção com Ni²⁺ foi realizado com biomassas de três fungos, os quais foram F3.FB.Pb; F2.CR.Zn e F5.CR.Pb em volume de 250 mL foi agitada com 50 mg de adsorvente por 360 min as amostras foram coletadas, 2,4 mL, nos tempos 0, 10, 20, 40, 60, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 240, 300 e 360 min. Para este metal, seguiu-se com o ensaio para construção da isotermas de adsorção partindo de soluções nas concentrações de 5, 10, 20, 40, 60, 80 mg L⁻¹ com volume de 50 mL e 10 mg de material adsorvente.

Os compostos sulfadiazina e sulfanilamida foram testados quanto a adsorção na biomassa F3.FB.Pb. O ensaio de cinética foi conduzido com concentração de 100 mg L⁻¹, volume de 500 mL e 50 mg do material adsorvente. Os ensaios duraram 240 min, com coletas das alíquotas de 3 mL nos tempos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min. Após

isso, cada amostra foi filtrada e armazenada e submetidas a análises de espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis).

Compostos como aminofilina e cloranfenicol também foram testados com F3.FB.Pb. Para isso, foram empregados 50 mg de adsorvente em 250 mL de solução do adsorvato na concentração de 20 mg L⁻¹. Os ensaios duraram 180 min, com coletas de alíquotas de 2,4 mL para os seguintes tempos: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Para o AM foram empregados 50 mg de adsorvente em 250 mL de solução do adsorvato na concentração de 20 mg L⁻¹. Os ensaios duraram 180 minutos com coleta nos tempos iguais ao mencionado anteriormente, obtendo alíquotas de 0,6 mL. Todas as amostras foram filtradas sob baixa pressão e armazenadas e analisadas por espectrofotometria no UV-Vis.

Ensaio para construção das isotermas de adsorção foram realizados com o AM, o único composto orgânico que apresentou adsorção em biomassa. Esta etapa foi realizada com soluções deste nas concentrações de 5, 10, 20, 40, 60, 80 mg L⁻¹ e volume da solução de 50 mL em erlenmeyer de 125 mL e mantidas em agitação com 10 mg do material adsorvente em mesa agitadora com rotação de 150 rpm por 180 min.

Para os ensaios de adsorção com os HDLs, primeiramente, foi realizado ensaios de cinética de adsorção com o HDL2, visto que foi o adsorvente em maior quantidade. Sendo assim, quando a adsorção com o HDL2 se mostrava positiva era realizado ensaios com o HDL1. Dessa forma, foi preparado as respectivas soluções dos compostos de interesse (AM, Diclofenaco Sódico e Ni²⁺) para os ensaios de cinética de adsorção.

Os ensaios de cinética de adsorção para íons Ni²⁺ ocorreu na concentração de 7,6 mg L⁻¹, em volume de solução de 250 mL e 50 mg de HDL1 e HDL2. Foram coletadas alíquotas de 2,4 mL para análises posteriores para quantificação do metal nos tempos 0, 10, 20, 40, 60, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 min. Os ensaios para construção das isotermas de adsorção foram realizados com soluções de Ni²⁺ nas concentrações 5, 10, 20, 40, 60, 80 mg L⁻¹, com volume de 50 mL e usando 10 mg de material adsorvente.

Para os ensaios com AM e Diclofenaco Sódico utilizou-se as concentrações de 20 mg L⁻¹, em volume de 250 mL, 50 mg de adsorvente (HDL2). O tempo de ensaio durou 180 minutos com amostras coletadas em intervalos de 5 minutos na primeira hora de experimento (5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60), seguindo com coleta das alíquotas, 2,4 e 0,6 mL respectivamente, em intervalos de 20 minutos (80; 100; 120; 140; 160; 180).

4.12 Determinações analíticas

As amostras foram diluídas em solução de HNO_3 (1%) e as concentrações de Pb^{2+} e Ni^{2+} determinadas por espectroscopia de absorção atômica, em aparelho Agilent (modelo 240FS AA) no modo de atomização por chama, empregando mistura de ar acetileno com fluxo na proporção de 13,5 e 2,0 L min^{-1} (ar/acetileno). A calibração foi realizada com padrões de referência do metal analisado, empregando as faixas de concentrações de 0,1 a 20 mg L^{-1} . Para a detecção dos analitos foram selecionados os comprimentos de onda de 217,0 nm para Pb^{2+} com a respectiva abertura de fenda de 1,0 nm. Para o Ni^{2+} a calibração foi realizada com padrões de referência empregando as faixas de concentrações de 0,5 a 6 mg L^{-1} . Para a detecção do analito foi selecionada o comprimento de onda de 232,0 nm, com abertura de fenda de 0,5 nm.

As concentrações dos compostos foram determinadas por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) em espectrofotômetro modelo BioMATE 3S (Thermo Scientific), pela medida da absorção nos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção dos compostos presentes nas alíquotas coletas: AM 665 nm, sulfadiazina, 259 nm, sulfinalamida, 258 nm aminofilina 270 nm, cloranfenicol, 276 nm e diclofenaco sódico 275 nm. Após isso, as concentrações de cada molécula foram obtidas mediante a relação da absorbância e a equação da reta de cada curva de calibração dos respectivos compostos utilizadas nesta pesquisa. As curvas de calibração foram construídas por meio das concentrações, para os compostos com concentrações de 20 mg L^{-1} foram de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L^{-1} . Enquanto, para os com concentração de 100 mg L^{-1} foram de 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg L^{-1} .

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

O isolamento seletivo de fungos das amostras de solo da Ilha *Deception* foi desenhado visando a obtenção de isolados com resistência aos íons metálicos potencialmente tóxicos de chumbo, níquel, zinco e cobre. Devido ao ambiente que esses microrganismos estão expostos, em contato com fontes naturais de metais potencialmente tóxicos e em decorrência da atividade geotérmica dessa ilha vulcânica, pressupõe-se que os microrganismos possuam mecanismos de resistência natural a esses tipos de metais. Dessa forma, selecionou-se fungos filamentosos e leveduras em meios contendo sulfato de zinco e acetato de chumbo, como fonte de metais potencialmente tóxicos em concentrações de 1 g L⁻¹ no meio de cultivo.

Com isso foi possível obter o seguinte quantitativo de microrganismos selecionados pela metodologia aplicada: 8 fungos filamentosos, 11 leveduras e uma bactéria (Tabela 4). Totalizando vinte (20) microrganismos. Também foi possível concluir que as amostras de solo P1 Crater Lake se mostraram promissoras para os meios contendo íons metálico de Zn²⁺ e Pb²⁺, principalmente Pb²⁺, devido a quantidade de microrganismos selecionados por ele (Tabela 6).

Tabela 6 - Quantitativo de microrganismos isolados em seus respectivos solos (CR ou FB) enriquecidos com zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) ou chumbo (Pb)

Solo P1 Crater Lake (CR)				Solo Fumarole Bay P1 (FB)		
Solos enriquecidos (códigos)	Filamentoso	Levedura	Bactéria	Solos enriquecidos (códigos)	Filamentoso	Levedura
CRZn	3	3	1	FBZn	-	-
CRNi	-	-	-	FBNi	-	-
CRCu	-	-	-	FBCu	-	-
CRPb	2	7	-	FBPb	3	-
CR MM1 (Ni, Cu e Zn)	-	1	-	FB MM1 (Ni, Cu e Zn)	-	-
CR MM2 (Ni, Cu, Zn e Pb)	-	-	-	FB MM2 (Ni, Cu, Zn e Pb)	-	-

Fonte: A autora (2024).

Acrescenta-se também que apenas o meio de cultura contendo chumbo selecionou microrganismo para a amostra de solo FB. Portanto, as amostras enriquecidas com este metal se mostraram promissoras devido a quantidade de fungos e leveduras que cresceram neste meio de cultura. Quanto aos *mix* de metais com e sem chumbo (MM1 e MM2), apenas uma levedura apresentou crescimento utilizando mistura de metais, CR MM1.

5.1 Características macroscópicas dos microrganismos selecionados

Foi possível observar os aspectos macroscópicos dos fungos isolados (Figura 5). F2.CR.Zn apresentou ser um fungo com crescimento rizoide, superfície peluda, borda encaracolada e cor branca. O F4.CR.Zn um fungo filamentosos com superfície peluda, borda ondulada de cor branca nas bordas, conforme se aproxima do centro do esporo apresenta um tom rosado. O microrganismo F5.CR.Zn apresentou ser um fungo filamentosos com superfície lisa, borda lisa de cor bege e centro branco. O fungo F1.FB.Pb demonstrou características de crescimento puntiforme com superfície lisa, borda lisa e cor verde musgo. O F2.FB.Pb apresentou forma de um fungo filamentosos com borda irregular de cor branca, superfície estriada e cor verde com amarelo. O fungo F3.FB.Pb demonstrou ser um fungo filamentosos, superfície rugosa, borda ondulada de cor verde musgo mais claro e o fungo com coloração verde musgo mais escuro. O fungo F4.CR.Pb apresentou crescimento filamentosos, superfície lisa, borda ondulada de cor bege bem claro. Além disso, com o passar do tempo apresentou pigmentação azul. O fungo F5.CR.Pb apresentou crescimento filamentosos, superfície peluda, borda ondulada de cor cinza e o centro de cor branca.

Figura 5 - Características macroscópicas dos fungos isolados



Fonte: A autora (2024).

*Os códigos inicialmente indicam F de fungo seguida da ordem de isolamento, depois o solo de isolamento (CR ou FB) e por fim o sal de metal utilizado no isolamento (Zn ou Pb).

As leveduras isoladas seguem apresentadas na Figura 6. Nesta imagem é possível observar o total de onze leveduras selecionadas apenas para o solo CR. Isso indica que o solo FB não apresentou seleção de leveduras de acordo com essa metodologia. Algo a se destacar é referente a mistura de metais MM1, contendo cobre, zinco e níquel, que apresentou apenas uma levedura. É importante enfatizar que não se observou seleção de nenhum microrganismo para os meios contendo sulfato de níquel e cobre. Porém, quando associado ao zinco (MM1) esse meio de cultura conseguiu selecionar uma levedura (L1.CR.MM1).

Figura 6 - Características macroscópicas das leveduras isoladas



Fonte: A autora (2024).

*Os respectivos códigos indicam L de levedura, seguida do solo isolamento (CR) e depois o metal utilizado no isolamento (Zn ou Pb).

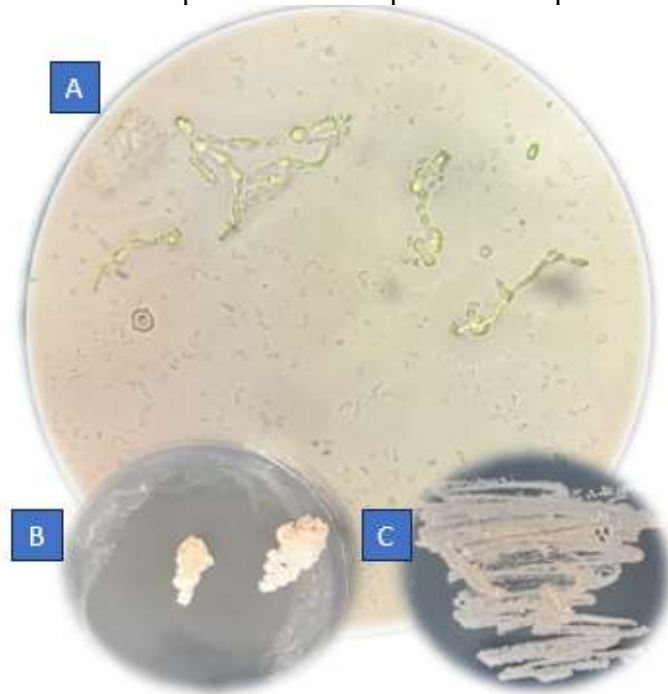
Referente à Figura 6 ainda é possível observar que os aspectos macroscópicos das leveduras do solo CR enriquecido com zinco apresentaram leveduras semelhantes. No entanto, as análises microscópicas demonstraram algumas diferenças em seus formatos e tamanhos, além de diferenças minuciosas na cor e na textura. O fungo L1.CR.MM1 demonstrou uma textura farinosa, cor salmão e bordas irregulares. O fungo L1.CR.Zn apresentou textura cremosa, forma circular e borda lisa e cor salmon. L2.CR.Zn exibiu textura cremosa, forma circular, borda lisa e cor salmão mais escuro. O fungo L3.CR.Zn apresentou textura cremosa, forma circular, borda lisa e cor laranja. O fungo L1.CR.Pb apresentou ser uma levedura com textura cremosa, borda lisa e de cor branca. L2.CR.Pb possui textura cremosa, forma circular, com bordas lisas e cor branca, um pouco translúcida. O fungo L3.CR.Pb uma levedura com textura cremosa, borda lisa e cor bege claro. O fungo L4.CR.Pb apresentou textura cremosa, borda lisa e cor bege escuro. L5.CR.Pb uma levedura com textura cremosa, borda lisa e cor branca. O fungo L6.CR.Pb exibiu textura cremosa, borda lisa e cor branca. L7.CR.Pb apresentou textura cremosa, borda lisa e cor rosa.

Dessa forma, as leveduras foram consideradas distintas. No entanto, é relatado na literatura que a exposição de microrganismos a metais potencialmente tóxicos pode alterar o tamanho, a atividade e a diversidade da população microbiana, bem como a sua estrutura genética (Ayangbenro, Babalola, 2017).

A princípio, a metodologia utilizada foi pautada apenas na seleção de fungos. Para isso, nos meios de culturas foi adicionado cloranfenicol, que é um antibactericida (Silva, 2022). O

cloranfenicol foi adicionado no meio de cultura em dois momentos: no meio líquido para crescimento do fungo com o solo de isolamento e os meios sólidos de cultura para crescimento dos fungos. Todavia, nos isolados foi evidenciado um microrganismo que não se encaixava nas características e padrão de crescimento de fungos filamentosos ou leveduras surgindo assim a suspeita desse microrganismo ser uma *Actínio Bactéria*. Tal suspeita exigiu que fosse feito o monitoramento desse microrganismo de modo que ele fosse repicado de dois modos: **i)** inoculando discos por meio de perfurador, igualmente é feito para fungos filamentosos e **ii)** utilizando a alça e fazendo estrias, do modo que é feito para as leveduras. E por fim, foi preparada uma lâmina para visualizar os aspectos microscópicos na Figura 7.

Figura 7 - Aspectos microscópico e macroscópico de uma possível *Actínio Bactéria*



Fonte: A autora (2024).

*A) refere-se a análise microscópica B) indica a bactéria no repique **i** e C) indica o repique **ii**.

A Figura 7 apresenta três variações de um mesmo microrganismo isolado do meio de cultura CRZn, é possível observar um aspecto filamentosos, no entanto, esse aspecto enrugado e aglomerado que é visto na imagem B é típico de bactérias polimórficas. Estas apresentam mais de uma forma ao longo do seu ciclo de vida, um exemplo disso são as *Actinobactérias* que se destacam pela diversidade cultural, pois são bactérias Gram-positivas, filamentosas, aeróbias e portadoras de esporos semelhantes aos dos fungos, denominados de hifas. Suas características genéticas baseiam-se na formação de micélio aéreo, pigmentação, resistência a antibióticos e

capacidade de produzir antibióticos, além disso, são muito encontradas no solo em simbiose com plantas (Oliveira *et al.*, 2014; Semêdo *et al.*, 2004). A grande diversidade relacionada à densidade populacional das *Actinobacteria* está ligada à sua adaptação aos diferentes habitats e condições climáticas que as influenciam, no qual, o mais dominante é o solo (Hazarika, Thakur, 2020).

Portanto, acredita-se que este microrganismo seja do filo *Actinobactéria*, devido às características observadas, pois apresenta formato cilíndrico e tamanho característicos de bactérias, além da formação de estruturas semelhantes a hifas sugestivas de *Actinobactérias* (Martins *et al.*, 2022). Acrescenta-se que as *Actinobactérias* são alguns dos filos com predominância na Península Antártica (Duarte, 2010). Sendo assim, essa possível *Actinobactéria* foi resistente não apenas ao cloranfenicol, mas também resistiu a um ambiente com elevada concentração de zinco, e isso pode ter contribuído como um fator de resistência microbiana de ambiente co-contaminado (Chen *et al.*, 2015), contendo o metal e o fármaco (cloranfenicol), passível de ter potencializado essa resistência. No entanto, carecem de análises de DNA e estudos mais aprofundados para elucidar tal proposição.

5.2 Cultivo em meio sólido

Referente ao cultivo dos fungos em meio sólido com e sem os metais de isolamento com concentração de 1 g L^{-1} , os fungos que apresentaram maior crescimento em meio sólido foram: F2.CR.Zn, F5.CR.Pb, F3.FB.Pb e F4.CR.Zn (Tabela 6).

Tabela 7 - Quantitativo de fungos filamentosos contendo as médias da medição (vertical e horizontal) do tamanho das colônias nos intervalos de tempo de 7 e 14 dias

Código do fungo	Meio de cultura sem metal - 7 dias (mm)	Meio de cultura com metal - 7 dias (mm)	Meio de cultura sem metal - 14 dias (mm)	Meio de cultura com metal - 14 dias (mm)
F2.CR.Zn	21,5	10,0	41,0	27,5
F4.CR.Zn	4,5	3,5	8,0	6,0
F5.CR.Zn	4,0	3,0	7,5	4,0
F1.FB.Pb	7,5	3,0	9,0	4,0
F2.FB.Pb	11,0	3,0	12,0	3,05
F3.FB.Pb	9,0	5,0	21,5	8,0
F4.CR.Pb	23,5	3,0	24,0	4,0
F5.CR.Pb	24,0	7,5	40,0	16,0

Fonte: A autora (2024).

O cultivo em meio sólido foi realizado para conferir se haveria relação entre a disponibilidade de do íon metálico e o tipo de meio de cultivo, uma vez que no meio líquido os sais de metais estão na forma iônica e no meio sólido pode ocorrer a cristalização desses sais. Todavia, obteve-se resposta similar ao do ensaio em meio líquido.

5.3 Cultivo em meio líquido

Foram realizados testes preliminares para identificar quais fungos filamentosos teriam bom crescimento em meio líquido enriquecido com os sais dos metais usados no isolamento na concentração de 250 mg L⁻¹ do metal. Mediante isso, foi verificado que F2.CR.Zn e F5.CR.Pb apresentaram bom crescimento após 7 dias de incubação (Tabela 7). É importante enfatizar que nesses testes foi possível perceber que os meios contendo o metal não mataram o fungo, mas inibiu o crescimento, uns com mais ênfase que outros. Em seguida, os fungos F2.CR.Zn e F5.CR.Pb foram submetidos a ensaios de bioissorção, realizado com acetato de chumbo no meio na concentração de 250 mg L⁻¹ do metal.

Tabela 8 - Resposta de crescimento dos fungos em meio líquido com seus respectivos sais de metais de isolamento após 7 dias de incubação

Bom crescimento	Pouco crescimento	Quase nenhum crescimento
F2.CR.Zn	F3.FB.Pb	F5.CR.Zn
F5.CR.Pb	F4.CR.Zn	F1.FB.Pb
		F4.CR.Pb
		F2.FB.Pb

Fonte: A autora (2024).

5.4 Bioissorção de Pb²⁺ e Zn²⁺ em biomassa fúngica

O processo de incorporação de partículas em biomassa fúngica viva é denominado de bioissorção (Ayele *et al.*, 2021). Esse fenômeno foi avaliado mediante o crescimento dos fungos F2.CR.Zn e F5.CR.Pb em soluções de sulfato de zinco e acetato de chumbo. No entanto, após análise de determinação dos metais não foram encontrados níveis quantificáveis de Zn²⁺ e Pb²⁺ nos meios obtidos do cultivo destas espécies.

5.5 Caracterização da biomassa produzida

Após o preparo da biomassa, obteve-se o quantitativo de biomassa: 2,4022 g de F3.FB.Pb; 0,1715 g de F2.CR.Zn e 0,4449 g para F5.CR.Pb. Dessa forma, F3.FB.Pb teve maior desempenho de produção de biomassa quando comparadas as mesmas condições de produção (quantitativo em g/100 mL de meio: 0,1483 de F2.CR.Zn; 0,2669 F3.FB.Pb e 0,1483 F5.CR.Pb). A Figura 8 apresenta imagens das biomassas desses fungos preparadas para utilização nos ensaios de adsorção.

Figura 8 - Biomassas fúngicas após purificação e maceração. (A) biomassa de F3.FB.Pb (B) biomassa de F2.CR.Zn e (C) biomassa de F5.CR.Pb



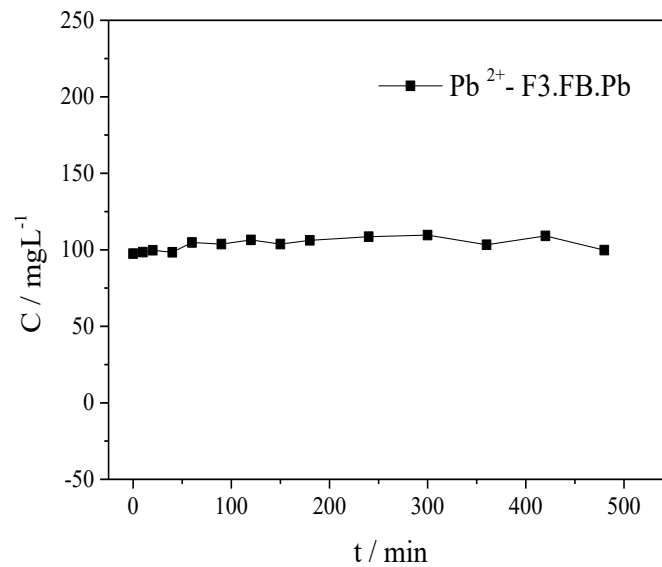
Fonte: A autora (2024).

5.6 Cinéticas de Adsorção em Biomassa

5.6.1 Adsorção dos metais Pb^{2+} e Ni^{2+}

Os ensaios cinéticos com as biomassas ocorreram primeiramente utilizando a biomassa F3.FB.Pb para íons de Pb^{2+} e Ni^{2+} visto que era o material adsorvente em maior quantidade. Depois disso, houve testes de Ni^{2+} com as biomassas F2.CR.Zn e F5CR.Pb. Inicialmente foram realizados ensaios de cinética de adsorção de íons Pb^{2+} na biomassa fúngica F3.FB.Pb, realizados em concentração de 100 mg L^{-1} de Pb^{2+} .

Figura 9 - Cinética de adsorção de Pb^{2+} em biomassa de F3.FB.Pb

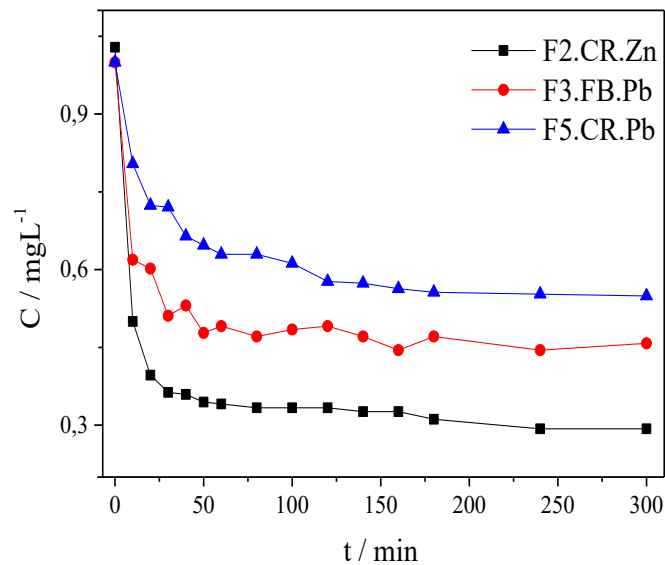


Fonte: A autora (2024).

De acordo com a Figura 9 é possível observar que não ocorreu adsorção de Pb^{2+} na biomassa fúngica. A adsorção de íons metálicos segundo Ren *et al.* (2016) ocorre, majoritariamente, por meio de dois mecanismos: i) atração eletrostática/troca iônica e ii) difusão de massa. Logo, é possível explicar que as condições de estudo não se mostraram propensas para que a adsorção ocorresse por nenhum desses dois mecanismos, ou seja, a polaridade da biomassa fúngica não foi suficiente para que ocorresse a atração eletrostática ou difusão. A difusão de massa pode ocorrer nos macroporos e microporos na superfície de um adsorvente (Nascimento, 2020). Nesse processo, o tamanho do adsorvato é fundamental, pois é necessário que tenha o tamanho ideal em relação aos macroporos do adsorvente para que ocorra a difusão.

Após avaliar a adsorção de Pb^{2+} , foram realizados ensaios de cinética de adsorção para Ni^{2+} em biomassas de diferentes fungos (F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb), as quais se mostraram favoráveis conforme apresentado na Figura 10. É possível perceber que houve decaimento da concentração de Ni^{2+} nos primeiros 10 min. Nessa primeira análise é notório o destaque para o adsorvente F2.CR.Zn, que apresentou maior adsorção após 5 h em contato com a solução (75,13%). O F3.FB.Pb também apresentou um bom desempenho, considerando a remoção de 71,47%. No entanto, F5.CR.Pb não apresentou desempenhos tão bons quanto os demais, ficando com 49,97% de remoção de Ni^{2+} .

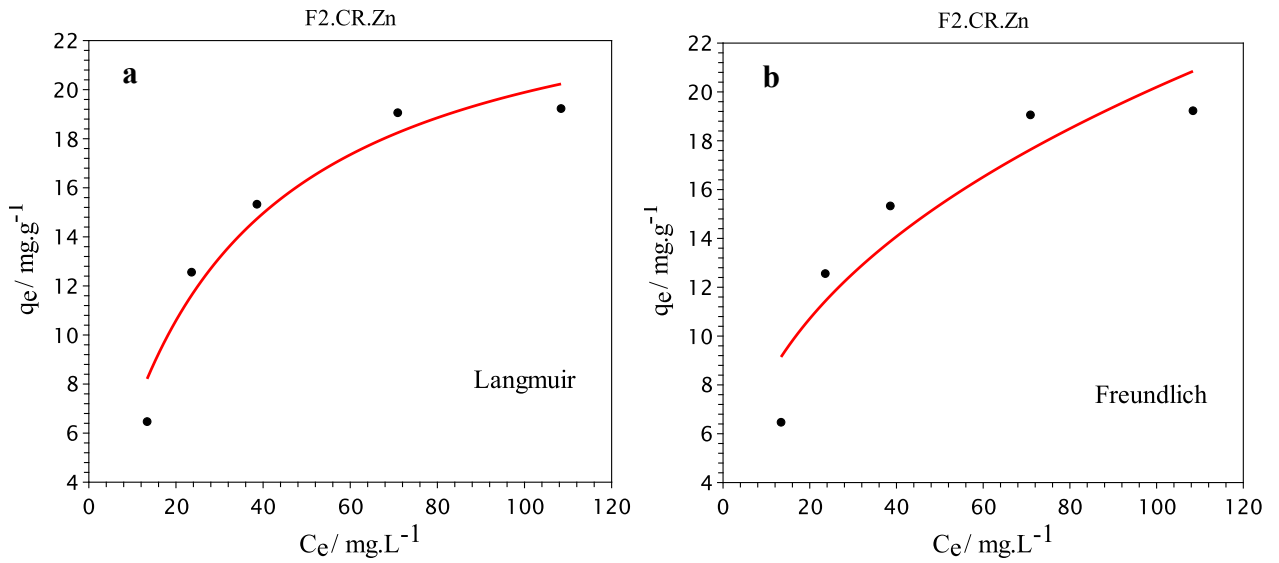
Figura 10 - Cinética de adsorção de Ni^{2+} em diferentes biomassas fúngicas



Fonte: A autora (2024).

Mediante esses resultados, as isotermas de adsorção foram construídas tendo em vista o adsorvato e adsorventes (Figura 10) e expressos mediante dois modelos matemáticos Langmuir e Freundlich, como mostrado na Figura 11, que apresenta a isoterma de adsorção obtida com o adsorvente F2.CR.Zn, o qual obteve a maior porcentagem de adsorção (75,13%) dentre as biomassas fúngicas testadas. Dessa forma, é possível observar que tal mecanismo de adsorção se aproximou mais da descrição do modelo que sugere que a adsorção ocorre em monocamada e em locais específicos, ou seja, em sítios ativos da biomassa, uma vez que, os dados experimentais para essa adsorção se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir (R^2 de 0,9293), o qual sugere que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea e tende a ser por via de quimissorção.

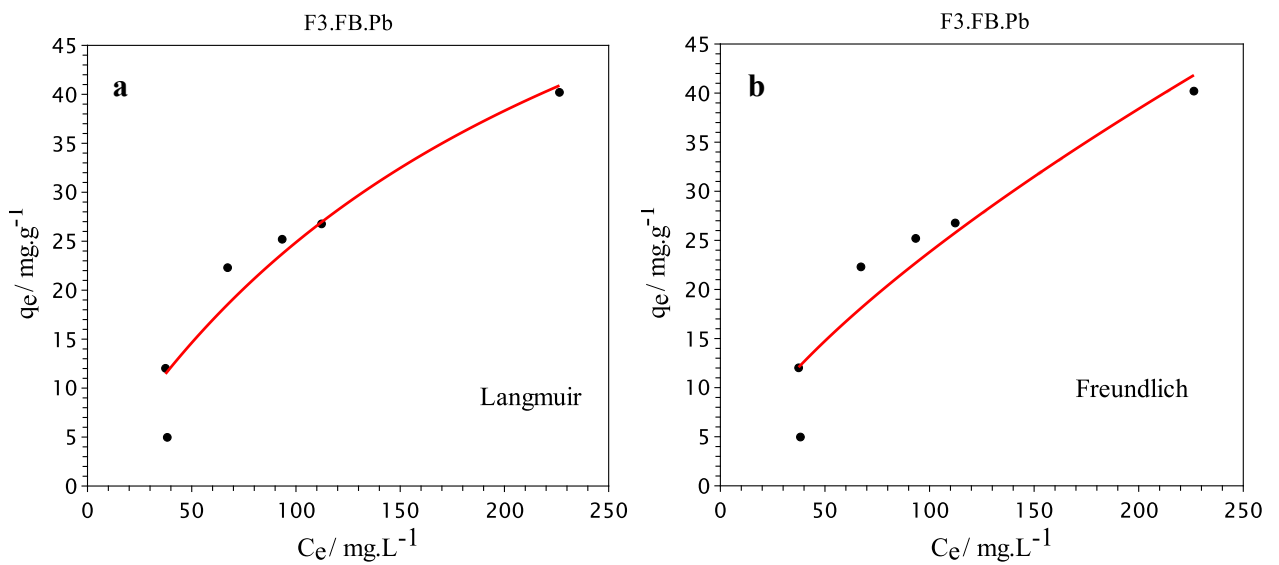
Figura 11 - Isoterma de adsorção de Ni^{2+} obtida com a biomassa F2.CR.Zn: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich



Fonte: A autora (2024).

Observa-se na Figura 12 as isotermas de adsorção de Ni^{2+} referente ao fungo F3.FB.Pb. A partir do R^2 é possível observar que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir (R^2 de 0,8969), o qual sugere uma adsorção em monocamada, em superfície homogênea e em sítios ativos da biomassa.

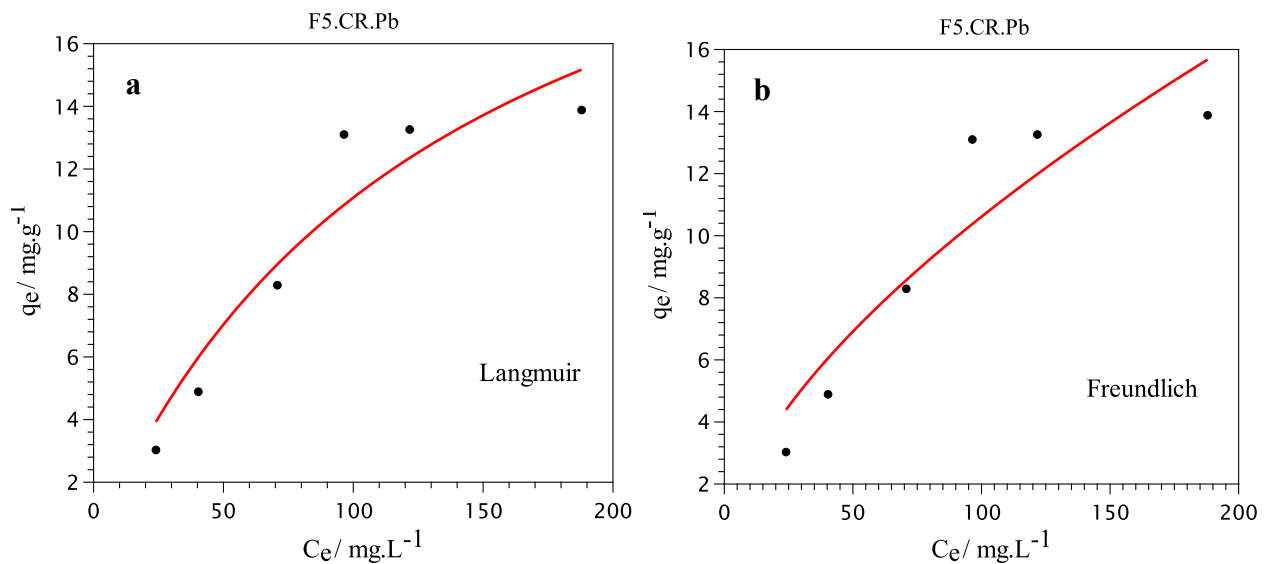
Figura 12 - Isoterma de adsorção de Ni^{2+} obtida com a biomassa F3.FB.Pb: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich



Fonte: A autora (2024).

A biomassa F5.CR.Pb teve seus dados experimentais se ajustando melhor ao modelo de Langmuir, como pode ser observado na Figura 13 e o coeficiente de determinação - R^2 de 0,8874.

Figura 13 - Isoterma de adsorção obtida com Ni^{2+} em biomassa F5.CR.Pb: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich



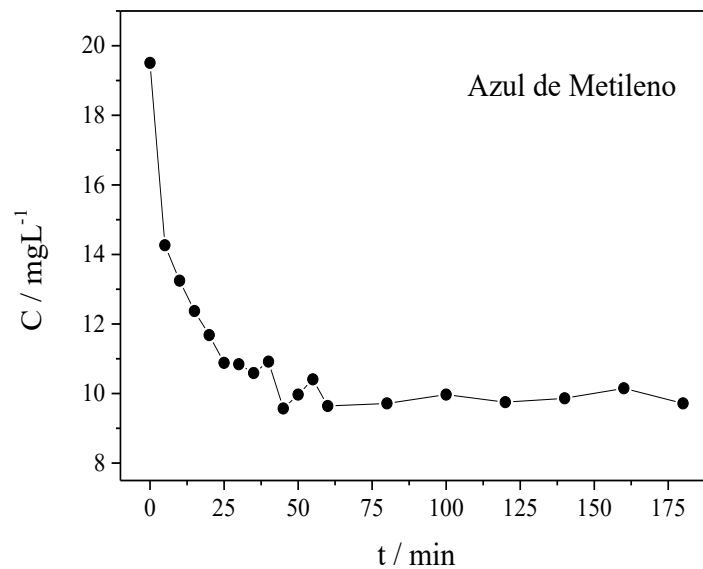
Fonte: A autora (2024).

5.6.2 Adsorção de corante e fármacos

5.6.2.1 Azul de metileno (AM)

Soluções contendo o corante AM foram testadas com as seguintes biomassas: F3.FB.Pb, F2.CR.Zn e F5.CR.Pb a fim de avaliar a cinética de adsorção (Figura 14 e 15).

Figura 14 - Cinética de adsorção de AM em F3.FB.Pb



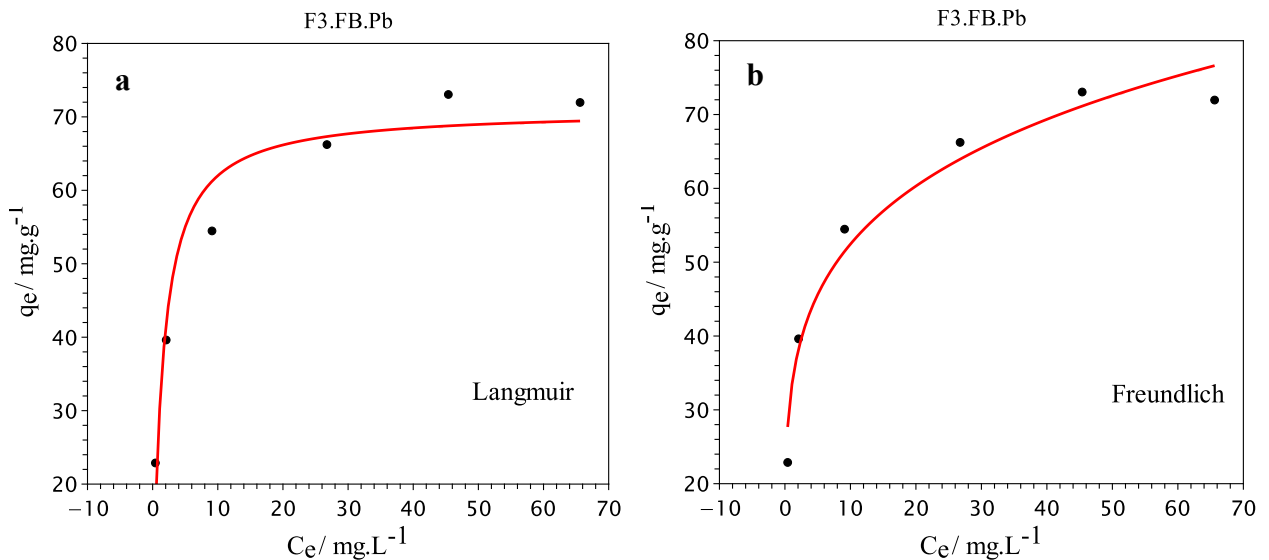
Fonte: A autora (2024).

Após o término do experimento, que teve duração de 3 h, a porcentagem de adsorção foi de 50,2%, com o equilíbrio de adsorção sendo atingido em aproximadamente 45 min. A capacidade máxima de adsorção no equilíbrio para F3.FB.Pb foi de 46,80 mg g⁻¹, ou seja, cada grama (g) de adsorvente tem capacidade de adsorver 46,80 mg de AM. Santos (2023) também realizou estudos de adsorção de AM em biomassa de *Aspergillus niger* e obteve remoção de 94%, utilizando a concentração de 100 ppm com capacidade de adsorção de 0,4643 mg g⁻¹. Os dados obtidos se ajustaram melhor a cinética de pseudo primeira ordem.

Litordi *et al.* (2019) também avaliaram a capacidade de adsorção do AM em biomassa fúngica de *Arpergillus oryzae*, testadas em concentrações de 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹ do corante. A maior capacidade de adsorção foi de 38 mg g⁻¹, obtida com a solução de 300 mg L⁻¹, fazendo com que tal material mostrasse uma eficiência significativa no processo adsorativo.

Logo os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich também foram utilizados para tentar descrever o comportamento da adsorção do AM na biomassa fúngica testada (F3.FB.Pb), descritos na Figura 15.

Figura 15 - Isoterma de adsorção com AM obtida em biomassa F3.FB.Pb: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich

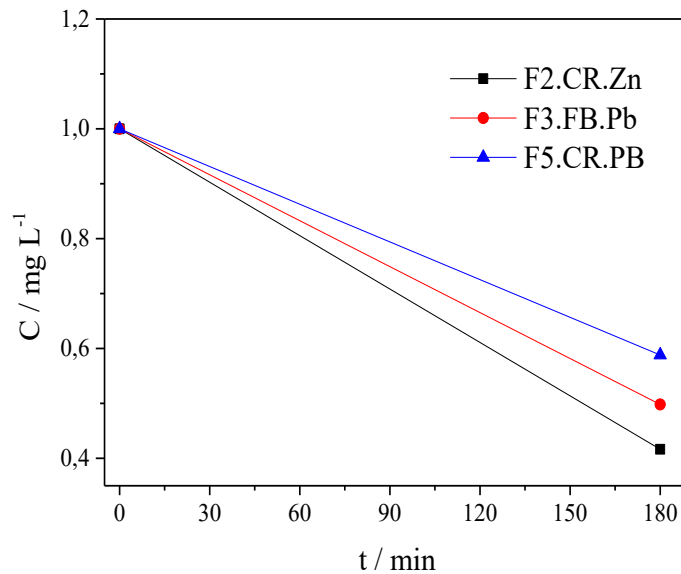


Fonte: A autora (2024).

De acordo com a isoterma acima é possível observar que a adsorção de AM em biomassa fúngica F3.FB.Pb se ajusta melhor ao modelo de Freundlich, resultado similar ao encontrado por Litordi *et al.* (2019). Os valores de R^2 ajustado para a isoterma de Freundlich foi de 0,9597, K_F (mg g^{-1}) de 32,971 e N de 4,961. Ao passo que para o modelo de Langmuir foi de 0,9380, q_{max} (mg g^{-1}) de 70,968 e K_L (L mg^{-1}) de 69,029. Logo, assume que a adsorção de AM na biomassa F3.FB.Pb pode ter ocorrido em multicamadas (Freundlich, 1907). Esse modelo também sugere que a superfície do material adsorvente é heterogênea e, que essa adsorção tem suscetibilidade de ser física. Sendo assim, há atração eletrostática entre a superfície do adsorvato e adsorvente. Tal mecanismo de adsorção pode ser explicado devido à natureza do adsorvato testado, que está na forma catiônica (Santos, 2021).

Estudos preliminares com as demais biomassas fúngicas foram realizados para avaliar se há adsorção de AM nas biomassas F2.CR.Zn e F5.CR.Pb. Tal avaliação foi realizada em um ensaio de pequena escala, de modo que as quantidades de adsorvente e AM (20 mg L^{-1} de AM, volume de 50 mL e 10 mg de material adsorvente) fossem proporcionais às quantidades utilizadas nos ensaios de cinética de adsorção com F3.FB.Pb. Esse teste demonstrou que há adsorção do AM por F2.CR.Zn e F5.CR.Pb, conforme mostrado na Figura 16.

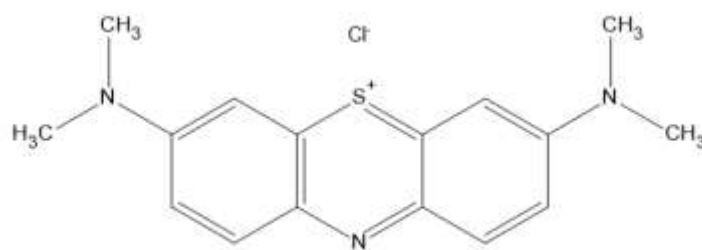
Figura 16 - Testes de adsorção de AM em biomassas de F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb



Fonte: A autora (2024).

Esses dados demonstram que estas duas biomassas fúngicas também tem sítios ativos em suas paredes celulares e que são capazes de adsorver as moléculas de AM. A adsorção sobre o fungo F2.CR.Zn foi mais eficiente que o F3.CR.Zn, mostrando uma porcentagem de remoção para a mesma concentração e tempo de contato do estudo cinético, de 58,4%. Enquanto que para a biomassa F5.CR.Pb a porcentagem de remoção foi de 41,2%.

Figura 17 - Estrutura do AM



Azul de Metileno

Fonte: A autora (2024).

A eficiência de adsorção de AM nas biomassas fúngicas testadas pode ser explicada pelas características da molécula de AM (Figura 17). Ao observar o arranjo estrutural do AM é possível identificar a presença de carga, conferindo um caráter catiônico à espécie. Com funções amina tri substituída, sua estrutura molecular é caracterizada como aromática e heterocíclica.

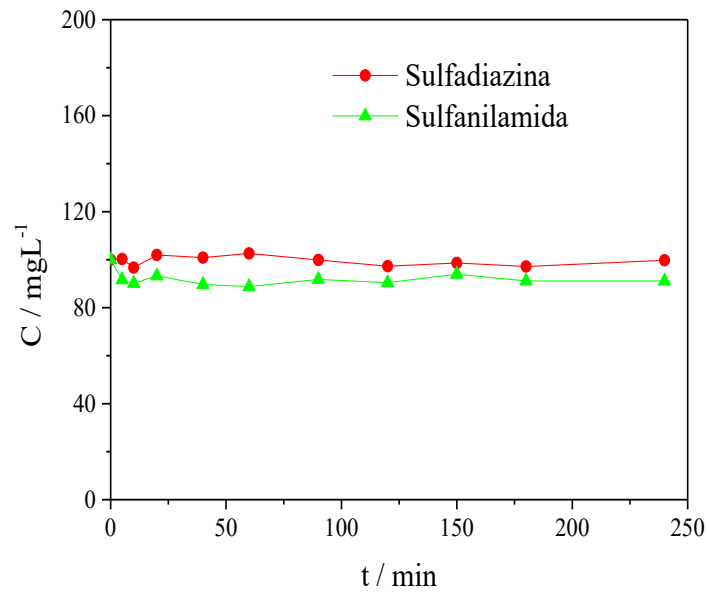
Já a composição da parede celular da biomassa fúngica de modo geral é constituída por lipídeos, polissacarídeos e proteínas (Takahash *et al.*, 2017). Os lipídeos são formados por vários átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio, apresentando em algumas variações átomos de nitrogênio, fósforo e enxofre. Essa composição dos lipídeos confere a eles um caráter polar.

Os polissacarídeos estruturas que possuem vários grupos hidroxilas, também é formado por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio (Francisco Júnior, 2008). Assim como as demais moléculas, as proteínas também são formadas por oxigênio, carbono, hidrogênio e nitrogênio, podendo possuir átomos de enxofre (Park, 2006). Essa composição da parede celular dos fungos possui regiões polares em sua estrutura, ou seja, com deslocalizações de cargas parciais que podem contribuir para o efeito de atração eletrostática entre grupos presentes na parede celular de fungo e moléculas em solução, como o AM, cuja força de atração é denominada interação íon-dipolo. Portanto, esse adsorvente, F3.FB.Pb, se mostrou promissor para estudos de adsorção do AM em solução aquosa.

5.6.2.2 *Adsorção de sulfanilamida e sulfadiazina*

Tendo em vista a grande importância das sulfonamidas para a medicina humana e veterinária se torna interessante propor meios de descontaminação de ambientes contaminados por esses fármacos, uma vez que, esses compostos também são contaminantes emergentes (Nasir *et al.*, 2024 e Yao *et al.*, 2023). Em vista disso, procedeu-se com a avaliação da adsorção de sulfanilamida e sulfadiazina, na biomassa fúngica F3.FB.Pb. Os resultados desses ensaios podem ser observados na Figura 18.

Figura 18 - Cinética de adsorção de sulfadiazina e sulfanilamida na biomassa F3.FB.Pb

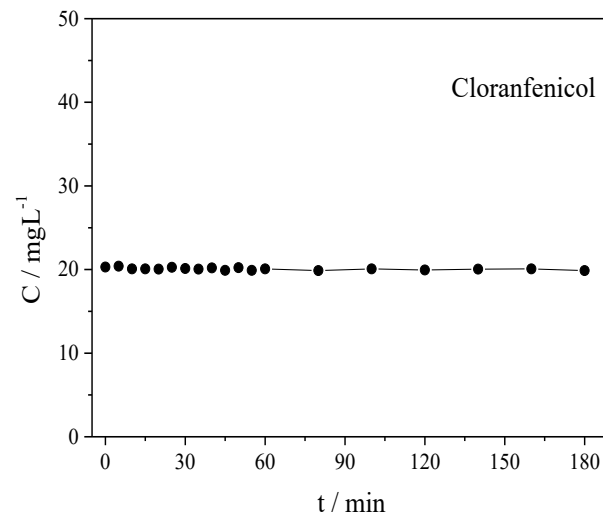


Fonte: A autora (2024).

De acordo com a Figura 18 é possível perceber nesse gráfico que não houve adsorção significativa para nenhuma das duas sulfonamidas utilizadas. Isso demonstra que essa biomassa não tem afinidade com as moléculas dos fármacos supracitados.

O cloranfenicol também é uma molécula interessante do ponto de vista farmacológico, devido a seu efeito inibitório de síntese proteica das bactérias (Silva, 2022).

Figura 19 - Cinética de adsorção de cloranfenicol em biomassa F3.FB.Pb

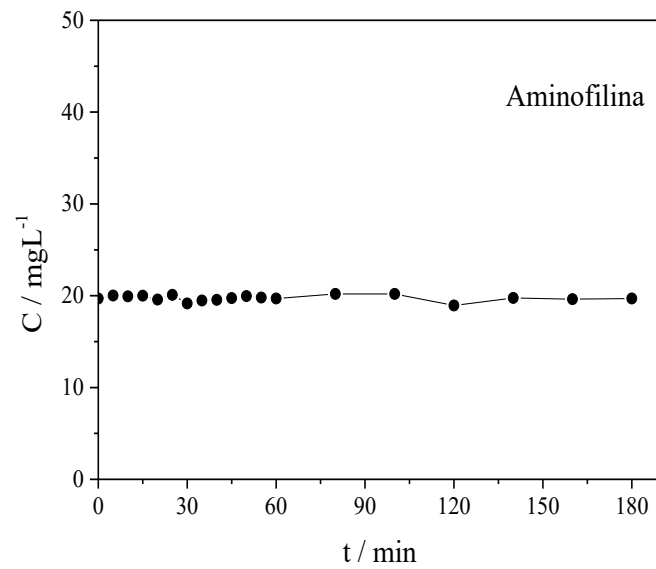


Fonte: A autora (2024).

É possível concluir que a biomassa F3.FB.Pb não demonstrou propriedades de constituição que potencializasse a adsorção desta molécula para um possível tratamento de água residuais contaminadas com esta substância, pois, não foi observado nenhum indicativo de adsorção na cinética produzida (Figura 19).

Outro fármaco de grande importância, a aminofilina, também como as demais moléculas supracitadas aqui, possui potencial de contaminação de ambientes, sendo um composto de interesse ambiental. Dessa forma, também foi testada na biomassa F3.FB.Pb, porém, também não apresentou adsorção (Figura 20).

Figura 20 - Cinética de adsorção de aminofilina em biomassa F3.FB.Pb



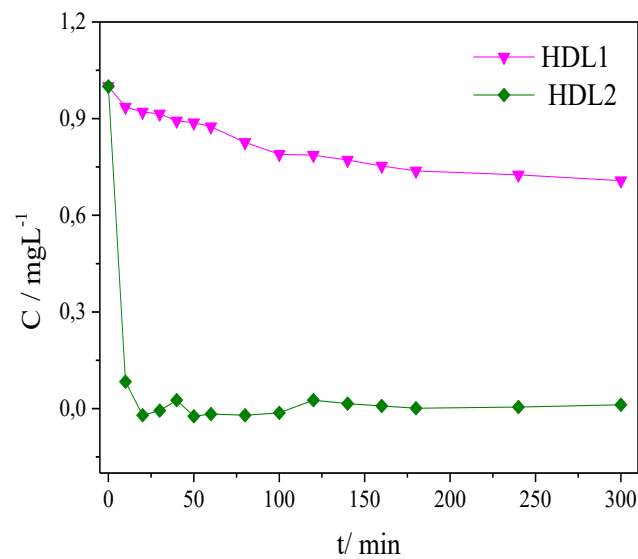
Fonte: A autora (2024).

5.7 Cinéticas de Adsorção com HDLs.

5.7.1 Níquel

Ensaio cinéticos para a remoção de íons de Ni^{2+} nos diferentes adsorventes sintéticos testados (HDL1 e HDL2) se mostraram favoráveis (Figura 21).

Figura 21 - Cinética de adsorção de Ni^{2+} em HDL1 e HDL2



Fonte: A autora (2024).

É possível observar nesta figura que houve considerável diferença na remoção do metal para os dois adsorventes. Mesmo os dois apresentando semelhante natureza estrutural, hidróxidos duplos lamelares, o HDL2 se mostrou mais eficiente comparado ao HDL1 (31,71%). Mediante essa primeira análise é notório o destaque para o adsorvente HDL2, o qual apresentou melhor adsorção de Ni^{2+} após 5 horas em contato com a solução (100% de remoção).

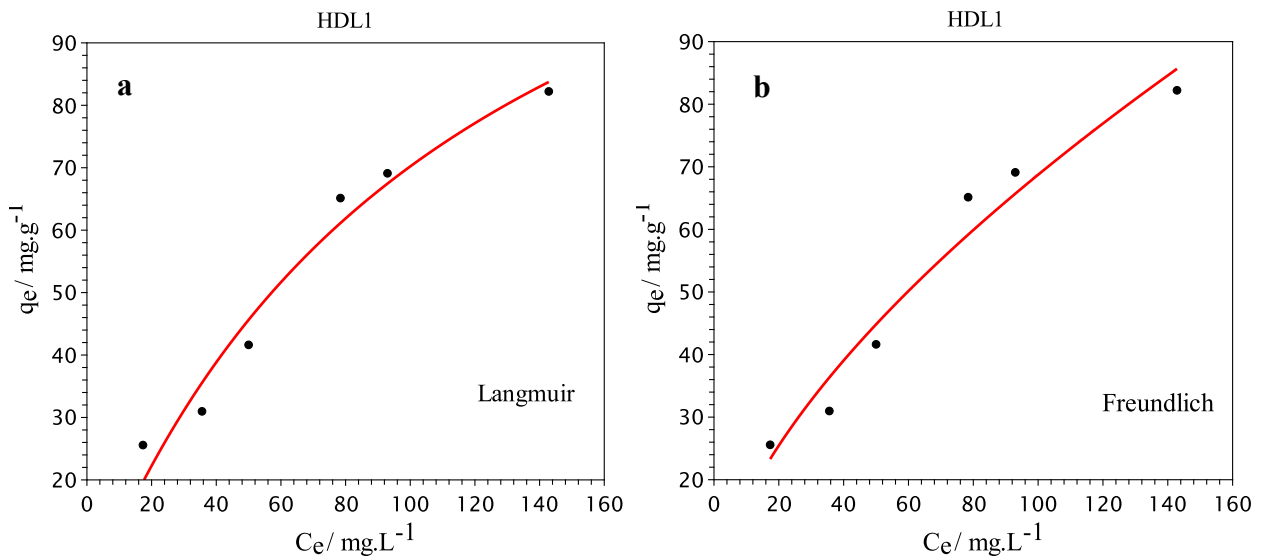
Algo a se destacar é que a cinética de adsorção foi muito rápida para o HDL2, o qual atingiu o equilíbrio nos primeiros minutos de contato com a solução. Em contrapartida, o HDL1 não apresentou desempenho tão bom quanto o HDL2, ficando abaixo dos 50% de remoção de Ni^{2+} com 31,71% ao final do ensaio. Além disso, pareceu não atingir o equilíbrio após as 5 h em contato com a solução do metal. Como é possível observar no gráfico (Figura 21), para o HDL1 o decaimento da concentração do metal foi muito lento, demonstrando baixa eficiência desse adsorvente.

Estudos conduzido por Kobya *et al.* (2005) com carvão ativado preparado a partir do caroço de Damasco, um resíduo agrícola, relataram uma eficiência de remoção para Ni^{2+} de 87,95% em $\text{pH} = 3$ para uma concentração de $6,66 \text{ mg L}^{-1}$ do metal. Neste estudo foi demonstrado também que a eficiência de remoção é aumentada em pH próximos de 4, 5 e 6. As concentrações testadas para esses pH s foram baixas ($1,33$, $1,10$, $0,20 \text{ mg L}^{-1}$), com porcentagem de remoção de 97,59; 97,63 e 98,51% respectivamente.

Luo (2023) realizou estudos de adsorção com HDL combinado com um biossorvente produzido a partir de bambu o qual foi pirolisado para a produção do composto denominado Biochar (BC), também utilizando o método de coprecipitação para a produção dos HDLs (0,032 mol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,0064 mol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH para a correção do pH). Desse modo houve uma junção do biocarvão com o HDL, obtendo-se uma série denominada de NiFe-LDH/biochar (NiFe/BC) e NiFe-LDH sem o Biochar para a adsorção do corante vermelho reativo 120 (RR120). O estudo demonstrou que uma quantidade adequada de biochar em NiFe-LDH aumentou a capacidade de adsorção no adsorvente NiFe-LDH 63,3% de remoção do corante RR120, enquanto o BC obteve apenas 2,6%. No entanto, a constante cinética de fotodegradação de um terceiro composto, NiFe/BC2, foi 104,8 vezes maior que a de NiFe-LDH e BC.

Observando que os adsorventes sintéticos desta pesquisa adsorveram o metal de interesse, isotermas de adsorção foram construídas com o HDL1 e HDL2.

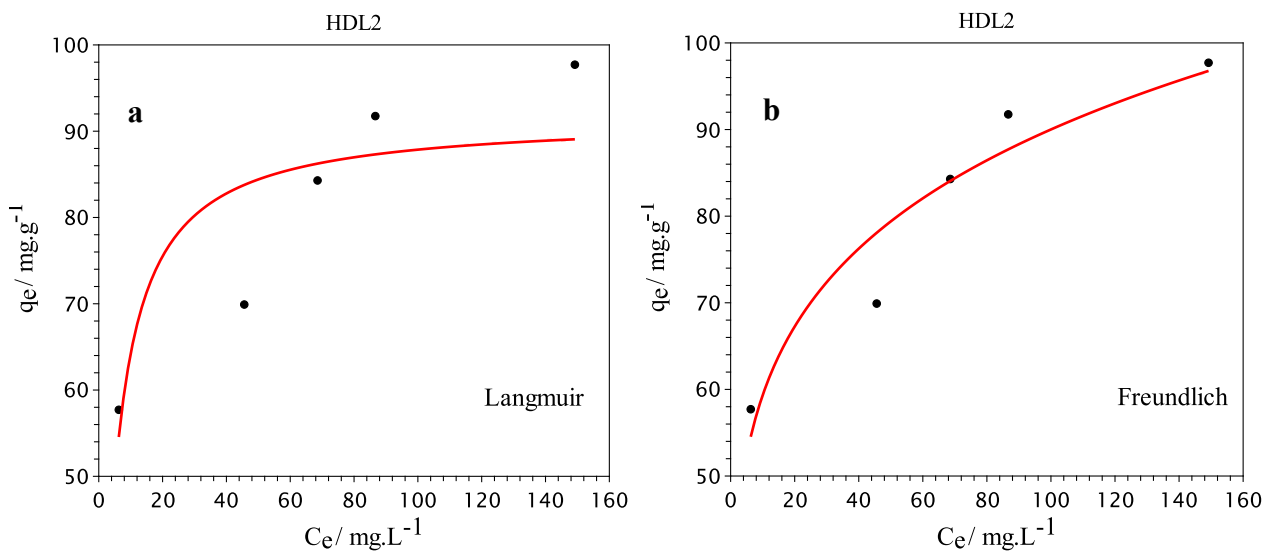
Figura 22 - Isoterma de adsorção de Ni^{2+} em HDL1: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich



Fonte: A autora (2024).

O perfil dos dados experimentais demonstrou que o modelo matemático que mais descreve essa adsorção é o de Langmuir. O mecanismo de adsorção lamelar descrito por esse modelo sugere ocorrer em monocamada, a superfície para esse adsorvente tende a ser homogênea e há apenas alguns sítios ativos específicos, nos quais essa adsorção acontece.

Figura 23 - Isotherma de adsorção de Ni^{2+} em HDL2: a) ajustada ao modelo de Langmuir b) ajustada ao modelo de Freundlich



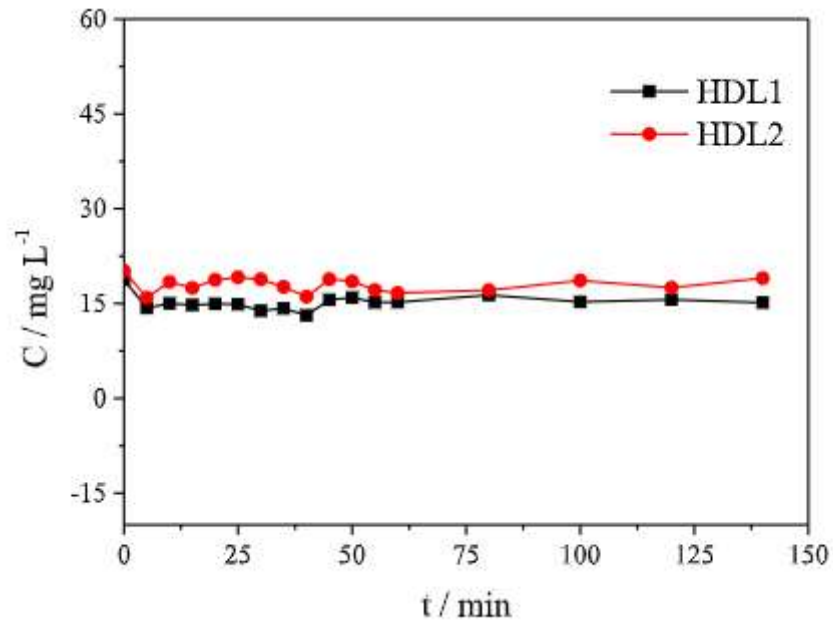
Fonte: A autora (2024).

O HDL2 foi o que apresentou melhor desempenho, com remoção de 100%. De acordo com Figura 23 é possível observar que o modelo que melhor se adequou para esses dados foi o de Freundlich (R^2 0,8825), o qual sugere um processo de adsorção em multicamadas através de uma superfície heterogênea. Logo, também tende a se caracterizar por uma adsorção física, uma vez que, esse modelo matemático sugere que os sítios ativos são de diferentes energias e as partículas do adsorvato interagem com esses sítios de modo distintos.

5.7.2 AM

O estudo cinético utilizando os compostos lamelares HDL1 e HDL2 aplicados ao AM podem ser vistos na Figura 24.

Figura 24 - Cinética de adsorção de azul de metileno sobre HDL1 e HDL2



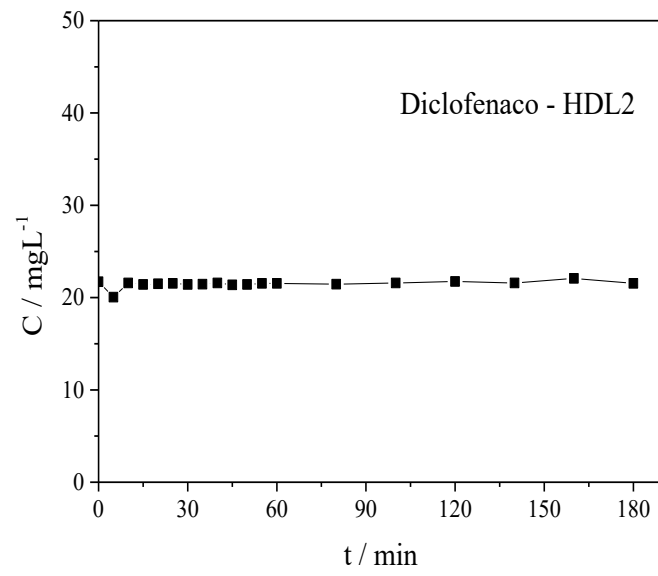
Fonte: A Autora (2024).

As soluções de AM também foram testadas com os adsorventes sintéticos, no entanto, não apresentaram adsorção significativa para este corante (Figura 24).

5.7.3 Diclofenaco sódico (DS)

O diclofenaco sódico foi testado com o HDL2 para identificar se houve alguma adsorção. No entanto, não houve adsorção significativa dessa molécula no adsorvente HDL2 (Figura 25).

Figura 25 - Cinética de adsorção de diclofenaco sódico em HDL2

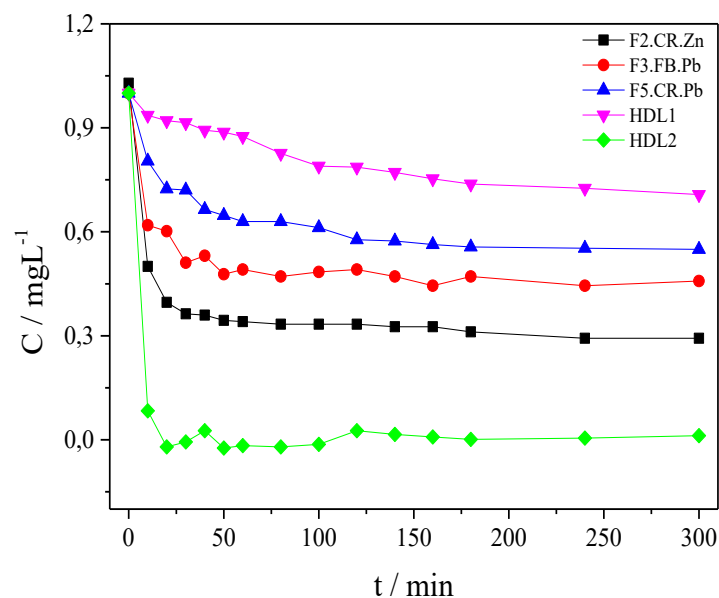


Fonte: A autora (2024).

6 COMPARATIVO DOS CINCO ADSORVENTES PERANTE O ANALITO Ni²⁺

Comparando os dados experimentais obtidos nos ensaios de cinética de adsorção de Ni²⁺ nos diferentes adsorventes utilizados nesta pesquisa, incluindo as biomassas fúngicas testadas, obteve-se o perfil mostrado na Figura 26.

Figura 26 - Cinética de adsorção de Ni²⁺ nos diferentes adsorventes avaliados (F2.CR.Zn, F3.FB.Pb, F5.CR.Pb, HDL1 e HDL2)



Fonte: A autora (2024).

Conforme mostrado na Figura 26, o HDL2 mostrou-se ser o mais eficiente na adsorção de Ni²⁺, seguido da biomassa F2.CR.Zn, os quais apresentam remoção após o tempo de equilíbrio de 100% e 75,13% respectivamente. O adsorvente F3.FB.Pb também apresentou um bom desempenho considerando uma adsorção final de 71,47%, sendo o HDL1 o material que apresentou baixa capacidade de adsorção deste metal.

Outro ponto a se destacar é a natureza dos adsorventes, pois há três de origem orgânica (microbiológico) e dois de origem inorgânicas. Isso nos evidencia que a natureza do adsorvente, orgânica ou inorgânica, não influenciou necessariamente na eficiência de adsorção de Ni²⁺, mas possivelmente o número de sítios ativos, tamanho dos poros e a afinidade com os íons Ni²⁺. Essa mesma análise se aplica às biomassas fúngicas de origem orgânica, na qual o número de sítios ativos produzidos pela constituição da parede celular de cada espécie fúngica pode ter

vido fator determinante para a eficiência da adsorção, o que gerou um desempenho melhor da biomassa F2.CR.Zn, ao comparar com as demais biomassas.

A avaliação dos modelos ajustados para as isotermas para cada tipo de adsorvente citado foi determinada com base na avaliação dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos com os respectivos ajustes. Os valores de R^2 e os demais parâmetros obtidos seguem apresentados no Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos com os ajustes das isotermas aos modelos de Langmuir e Freundlich

MODELO DE ISOTERMA	PARÂMETROS	ADSORVENTES				
		F2.CR.Zn	F3.FB.Pb	F5.CR.Pb	HDL1	HDL2
Langmuir	R^2 Ajustado	0,9293	0,8969	0,8874	0,9557	0,6251
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	25,486	83,281	26,121	152,201	91,609
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0355	0,00426	0,00737	0,00856	23,444
Freundlich	R^2 Ajustado	0,8195	0,8660	0,8246	0,9508	0,8825
	K_F (mg g ⁻¹)	3,292	0,9924	61,560	4,009	39,103
	N	2,539	1,449	1,617	1,621	5,524

Fonte: A autora (2024).

O coeficiente de determinação (R^2) indica a porcentagem de variabilidade dos valores contidos no eixo y. Sendo assim, quanto mais R^2 é próximo de um, significa que a nuvem de

pontos expressa no diagrama de dispersão está próxima da reta de regressão, e é um indicativo de que o modelo matemático utilizado se ajustou bem ao conjunto de dados obtidos. Concomitantemente, R^2 próximos de zero indicam que o modelo utilizado não se ajustou bem e a nuvem de pontos está distante da reta de regressão (Martins, 2018).

Deve se destacar que todas as biomassas fúngicas se ajustaram melhor ao modelo matemático de Langmuir. Os HDLs se ajustaram melhor a modelos distintos, pois o HDL1 se ajustou melhor ao modelo de Langmuir e o HDL2 ao de Freundlich. De um modo geral, os adsorventes aqui testados tiveram a seguinte ordem de eficiência para íons Ni^{2+} : HDL2 > F2.CR.Zn > F3.FB.Pb > F5.CR.Pb > HDL1. Também é possível verificar na Tabela 10 as capacidades de adsorção encontradas para cada adsorvente.

Tabela 10 - Capacidade de adsorção de Ni^{2+} para os diferentes adsorventes avaliados

Capacidade de adsorção - $q_{no\ equilibrium}$ (mg. g⁻¹)				
F2.CR.Zn	F3.FB.PB	F5.CR.Pb	HDL1	HDL2
3,47	2,68	1,94	1,28	5,00

Fonte: A autora (2024).

Ao observar a capacidade de adsorção para os diferentes adsorventes utilizados nesta pesquisa é possível verificar a mesma prioridade obtida na eficiência de adsorção do íon níquel. Logo, é possível destacar mais uma vez a eficiência do HDL2 mediante aos demais adsorventes.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo dos procedimentos de isolamento de várias biomassas percebeu-se que o continente antártico tem uma grande diversidade microbiológica, mesmo com todos os mecanismos utilizados para selecionar apenas fungos com características de resistência aos metais potencialmente tóxicos, ainda assim conseguiu-se selecionar vinte diferentes microrganismos, dos quais, foi selecionada uma bactéria, que não era o foco desta pesquisa. Entretanto, demonstrou ser interessante devido a sua resistência ao cloranfenicol e uma concentração elevada de sulfato de zinco (1 g L^{-1}).

Uma levedura resistiu a concentrações elevadas ao mix de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (L1.CR.MM1), principalmente devido ao fato que os meios de cultura enriquecido apenas com cobre ou níquel não selecionaram microrganismos. Quanto aos fungos filamentosos de interesse dessa pesquisa, estes se mostraram todos com uma pré resistência a tolerar concentrações elevadas de Zn^{2+} (500 mg L^{-1}) ou Pb^{2+} (250 mg L^{-1}), porém, em alguns isolados houve a inibição do crescimento tanto em meio líquido como em meio sólido contendo esses metais. Os fungos filamentosos que não demonstraram tanta influência oriundos desses níveis de toxicidade foram F2.CR.Zn e F5.CR.Pb, seguidos de F4.CR.Zn e F3.FB.Pb.

As biomassas fúngicas utilizadas como adsorventes (F2.CR.Zn, F3.FB.Pb e F5.CR.Pb) se mostraram eficientes para o AM e íons Ni^{2+} . Enquanto que para as demais espécies químicas não houve adsorção. Os HDLs se mostraram promissores para estudos de adsorção com íons metálicos recebendo grande notoriedade o HDL2 com a total adsorção dos íons de Ni^{2+} na concentração de $7,58 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, o estudo realizado evidenciou que os HDLs possuem potencial para possível descontaminação de ambientes contaminados com íons Ni^{2+} .

No geral, os materiais adsorventes utilizados nesta pesquisa se mostraram promissores para a remoção de Ni^{2+} em soluções aquosas. Os resultados que foram elucidados aqui não tiveram relação com alteração no pH das soluções de estudo, o que abre espaço para perspectivas de estudos futuros.

REFERÊNCIAS

- ADUAN, R. Engel; VILELA, M. de F.; REIS JÚNIOR, F. B. dos. **Os grandes ciclos biogeoquímicos do planeta**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2004. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/569371> . Acesso em: 03 de abr. 2023.
- ATKINS, P. W; PAULA, J. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- AYANGBENRO, Ayansina Segun; BABALOLA, Olubukola Oluranti. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 1, p. 94, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph14010094>
- AYELE, Abate *et al.* Comparative utilization of dead and live fungal biomass for the removal of heavy metal: a concise review. **The Scientific World Journal**, v. 2021, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/5588111>
- BAO, Qunqun *et al.* Tumor cell dissociation removes malignant bladder tumors. **Chem**, v. 6, n. 9, p. 2283-2299, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.013>.
- BENNET, H. (ed.). **Concise chemical and technical dictionary**. 4th ed. London: Edward Arnold, 1986.
- BENKHAYA, Said; M'RABET, Souad; EL HARFI, Ahmed. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020.
- BHATIA, S. C.; DEVRAJ, Sarvesh. **Pollution control in textile industry**. New York: WPI publishing, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315148588>
- BJERRUM, N. **Bjerrum's inorganic chemistry**. 3rd. Heinemann, London: Danish ed., 1936.
- BOUDAUD, N. *et al.* Remoção de zinco de soluções aquosas utilizando materiais hidróxido duplo lamelar impregnados com Cyanex 272: estudos de caracterização e sorção. **Moléculas (Basileia, Suíça)**, v. 25, n.6, p.1263, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25061263>
- BRAHMA, Bhanupriya *et al.* Interference-free electrocatalysis of p-chloro meta xyleneol (PCMX) on uniquely designed optimized polymeric nanohybrid of P (EDOT-co-OPD) and fMWCNT modified glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 1168, p. 338595, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338595>
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF: CONAMA, 2011.
- CABRERIZO, Ana *et al.* Influence of organic matter content and human activities on the occurrence of organic pollutants in Antarctic soils, lichens, grass, and

mosses. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 3, p. 1396-1405, 2012. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22243336/>. Acesso em: 15 ago. 2023.

CAÑADAS, Enrique Serrano *et al.* Espacios protegidos y política territorial en las islas Shetland del Sur (Antártida). **Boletín de la Asociación de Geógrafos Españoles**, n. 31, p. 5-21, 2001. DOI: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/52650>

CAVALCANTE, Joyce Nunes Galvão. **Modelo de previsão de geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no Brasil**. 2022. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2022.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CARSON, Rachel. **Primavera Silenciosa**. São Paulo: Gaia, 2010. Disponível em: <https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/lapar/portugues-/primavera-silenciosa---rachel-carson.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2023.

CENTURION, V. B. *et al.* Comparing resistome profiles from anthropogenically impacted and non-impacted areas of two South Shetland Islands–Maritime Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 304, p. 119219, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119219>

COIMBRA, Rodolfo dos Santos Coutinho *et al.* Biomarcadores como ferramentas na avaliação da qualidade do pescado contaminado com metais traço. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, v. 7, n. 1, p. 153-172, 2013.

CONVEY, P. Antarctic ecosystems. *In*: CONVEY, P. Reference module in life sciences. New York, EUA: Elsevier, 2017. p. 179-188. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809633-8.02182-8>

COONEY, David O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton, FL, EUA: CRC press, 1998.

COSTA, Vanessa *et al.* Diferenciação de ambientes de sedimentação glaciais e vulcânicos na ilha Deception (Arquipélago Shetland do Sul, Antártica). **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 24, n. 3, 2023. DOI: <https://doi.org/10.20502/rbgeomorfologia.v24i3.2274>

COUTINHO, J. O. P. A. *et al.* In vitro and in vivo evaluation of the probiotic potential of Antarctic yeasts. **Probiotics and Antimicrobial Proteins**, n. 89, 2021. DOI: <https://doi-35.org.ez9.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12602-021-09758-8>

CHEN, Songcan *et al.* Heavy metal induced antibiotic resistance in bacterium LSJC7. **International Journal of Molecular sciences**, v. 16, n. 10, p. 23390-23404, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms161023390>

CHEN, Xiangping *et al.* Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) against COVID-19 in lakes and WWTP-river-estuary system in Wuhan, China. **Science of the Total Environment**, v. 792, p. 148352, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148352>.

CHUKWU, Kelechi B. *et al.* Environmental concentrations of antibiotics, biocides, and heavy metals fail to induce phenotypic antimicrobial resistance in *Escherichia coli*. **Science of the Total Environment**, v. 899, p. 165721, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165721>.

CUNHA, Grazielle da C. *et al.* Applications of magnetic hybrid adsorbent derived from waste biomass for the removal of metal ions and reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 236-246, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.031>

DANIELS, M. *et al.* Environmental pollution by antibiotics and antimicrobial resistance genes in aquatic environments: a review. **Microorganisms**, v. 9, n. 9, p. 1861, 2021.

DUARTE, Rubens Tadeu Delgado. **Micro-organismos em ambientes criogênicos: gelo glacial, solos expostos por recuo de geleiras, e permafrost polares**. 2010. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/87/87131/tde-07102010-153139/pt-br.php>. Acesso em: 04 jan. 2023.

FAGAN, Evandro Binotto *et al.* **Fisiologia vegetal: metabolismo e nutrição mineral**. São Paulo: Andrei, 2016.

FARIAS, Yaci Maria Marcondes. **Biossorção de metais pesados pelo fungo *penicillium corylophilum***. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.,C.; MAUS L.; ANDERSEM B.,L. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FRANCISCO JUNIOR. Wilmo Ernesto. Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 29, p. 8-13, ago. 2008.

FRANCO, Adriana dos santos *et al.* Danos causados à saúde humana pelos metais tóxicos presentes no lixo eletrônico. **Diversitas Journal**, v. 6, n. 2, p. 2025-2039, 2021. DOI: <https://doi.org/10.17648/diversitas-journal-v6i2-1626>

FREUNDLICH, Herbert. **Über die adsorption in lösungen**. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907. Disponível em: <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=3387892>. Acesso em: 04 jan. 2023.

GRANZIERA, Maria Luiza Machado. **Direito de águas: disciplina jurídica das águas doces**. Cotia, SP: Foco, 2022. Disponível em: https://books.google.com.br/books/about/Direito_de_%C3%81guas.html?id=SqSTEAAAQB-AJ&redir_esc=y. Acesso em: 14 abr. 2023.

HAZARIKA, Shabiha Nudrat; THAKUR, Debajit. Actinobacteria. *In*: AMARESAN, N. *et al.* (ed.). **Beneficial microbes in agro-ecology: bacteria and fungi**. New York, EUA: Elsevier, 2020. p. 443-476. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823414-3.00021-6>

HONG, Sungmin *et al.* Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. **Science**, v. 265, n. 5180, p. 1841-1843, 1994. DOI: 10.1126/265.5180.184

HOSSAIN, Mohammad Sohrab *et al.* Reuse of textile mill ETP sludge in environmental friendly bricks—effect of gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 151, p. 77-83, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.05.020>.

IUPAC. Chemistry and human health division clinical chemistry. heavy metals— a meaningless term? pure and applied chemistry. **IUPAC Technical Report**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002. Disponível em: <https://iupac.org/publications/pac/pdf/2002/pdf/7405x0793.pdf>. Acesso em: 8 fev. 2024.

KALEEM, Muhammad *et al.* Biosorption of cadmium and lead by dry biomass of nostoc sp. MK-11: kinetic and isotherm study. **Molecules**, v. 28, n. 5, p. 2292, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28052292>.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. **Water Research**, v. 32, n. 6, p. 1968-1977, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00417-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00417-X)

KOBYA, Mehmet *et al.* Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 13, p. 1518-1521, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.005>

KRAMER, D. G.; SILVA, F. C.; ROCHA, B. G.; CAVALCANTI JÚNIOR, G. B.; CARVALHO, A. D. Aplicação das (bio) adsorção em remoção de metais pesados. **Educação Ambiental em Ação**, n. 53, 2018. Disponível em: <http://www.revistaea.org/artigo.php?idartigo=2101>. Acesso em: 02 maio 2023.

KRUG, Francisco José; NÓBREGA, Joaquim Araújo; OLIVEIRA, Pedro Vitoriano de. **Espectrometria de absorção atômica: parte 1- fundamentos e atomização com chama**. São Paulo: ESALQ, USP, 2006. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7176891/mod_resource/content/1/AAS%20Fundamentos%20Instrumenta%C3%A7%C3%A3o%20e%20Chamas_CEN260_2015.pdf. Acesso em: 10 jul. 2024.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 24 mar. 2023.

LEE, Charles K. *et al.* Biotic interactions are an unexpected yet critical control on the complexity of an abiotically driven polar ecosystem. **Communications biology**, v. 2, n. 1, p. 62, 2019. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6377621/>. Acesso em: 15 ago. 2023.

LELLIS, Bruno *et al.* Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275-290, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>

LEWIS, R. J. Sr. (ed.). **Hawley's condensed chemical dictionary**. 12th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.

LIMA, Verônica Ferreira; MERÇON, Fábio. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LITORDI, L. R. V. *et al.* Biossorção do corante AM a partir de biomassa inativa de *aspergillus oryzae*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 13, 2019. São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Blucher. 2019. p. 14-20.

LUO, Yidan *et al.* Adsorption and photodegradation of reactive red 120 with nickel-iron-layered double hydroxide/biochar composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, p. 130300, 2023. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130300

MARQUES, Carine Ferreira; CONCEIÇÃO, Vinicius Masquetti da. Alternativas tecnológicas de tratamento de efluentes têxteis: uma revisão bibliométrica. **Revista Internacional de Ciências**, v. 12, n. 3, p. 194-212, 2022. DOI: <https://doi.org/10.12957/ric.2022.65119>

MARTINS, Camila Aparecida da *et al.* A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 17, n. 3, p. 383-391, 2011.

MARTINS, E. G. M. Coeficiente de determinação. **Revista Ciência Elementar**, v. 6, n. 1, p. 24, 2018. DOI: doi.org/10.24927/rce2018.024

MARTINS, Hadassa Hanna Soares *et al.* Bioprospecção e avaliação do potencial antimicrobiano de actinobactérias em solos rizoides de *Elaeis guineensis* e *Euterpe oleracea* no Município de Igarapé-Açu no Estado do Pará. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 4, p. 30812-30822, 2022.

MEKASSA, Birhanu; CHANDRAVANSI, Bhagwan Singh. Níveis de metais essenciais e não essenciais selecionados em sementes de korarima (*Aframomum corrorima*) cultivadas na Etiópia. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, p. 102-111, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.5614>

MENEZES, Graciéle Cunha Alves de *et al.* Fungi in glacial ice of Antarctica: diversity, distribution and bioprospecting of bioactive compounds. **Extremophiles**, v. 24, p. 367-376, 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32157393/>. Acesso em: 15 ago. 2023.

MILHOME, M. A. L. *et al.* Diagnóstico da contaminação do solo por metais tóxicos provenientes de resíduos sólidos urbanos e a influência da matéria orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 59-72, jan./fev. 2018.

MINARINI, Luciene Andrade da Rocha *et al.* antimicrobial resistance as a global public health problem: how can we address it?. **Frontiers in Public Health**, v. 8, p. 612844, 2020.

MONDOL, Md Mahmudul Hassan; JHUNG, Sung Hwa. Pore creation nanoarchitectonics from non-porous metal-organic framework to porous carbon for adsorptive elimination of

sulfanilamide and chloroxylenol from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 439, p. 129659, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129659>

MOREIRA, Albina da Silva. **Biossorção utilizando alga marinha (*sargassum sp.*) aplicada em meio orgânico**. 2007. 115 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NASCIMENTO, Ana Paula Alves do. **Poluentes emergentes e seus possíveis impactos na disseminação da resistência aos antimicrobianos em efluentes de indústria farmacêutica**. 2022. 93 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância sanitária) - Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2022. Disponível em: file:///C:/Users/Biblioteca/Downloads/2022_dissertacao_ana-nascimento.pdf. Acesso em: 07 jun. 2023.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.**, Fortaleza, CE: Imprensa Universitária, 2014. (Estudos da pós-graduação).

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza, CE: Imprensa Universitária, 2020. E-book. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 01 jan. 2023

NASIR, Abir *et al.* Adverse effects of veterinary drugs, removal processes and mechanisms: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 111880, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111880>

NTABUGI, Kikongo Marie-Médiatrice *et al.* Synergistic increase in antibiotic resistance with tolerance to cadmium and lead in environmental bacteria isolated from the San Cristobal River, Laguna De Bay, Philippines. **International Journal of Environmental Studies**, v. 78, n. 1, p. 165-183, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/00207233.2020.1834307>

OLIVEIRA, Ana Paula *et al.* Importância das actinobactérias em processos ecológicos, industriais e econômicos. **Enciclopédia Biosfera**, v. 10, n. 18, 2014. Disponível em: <https://www.conhecer.org.br/ojs/index.php/biosfera/article/view/2977>. Acesso em: 9 jul. 2024.

PARK, Kil Jin; ANTONIO, Graziella Colato. **Análises de materiais biológicos**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, 2006. Disponível em: [Analise_de_Material_Biologico-libre.pdf \(d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net\)](#). Acesso em: 9 jul. 2024.

RAMÍREZ-MALULE, Howard; QUINONES-MURILLO, Diego H.; MANOTAS-DUQUE, Diego. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging contaminants**, v. 6, p. 179-193, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>

RAVINDRA, R.; CHATURVEDI, A. Antarctica. *In*: SINGH, V.P.; SINGH, P.; HARITASHYA, U.K. (ed.). **Encyclopedia of snow, ice and glaciers**. Dordrecht: Springer, 2011. p. 54. (Encyclopedia of Earth Sciences Series).

SILVA, Jonatas Gomes da; MANGAS, Maria Beatriz Pereira; CHAGAS, Franklin Willian Meneses das. Determinação de contaminantes emergentes em amostras de água no Brasil por técnicas voltamétricas: revisão da literatura. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 1, 2023. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220100>.

SILVA, Laís G. M. *et al.* Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 430-442, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.001>

SILVA, Margarida. Cloranfenicol. **Revista Científica Internacional da Rede Académica das Ciências da Saúde da Lusofonia**. Coimbra, PO, v. 4, p. 109-109, 2022. Disponível em: <https://revsalus.com/index.php/RevSALUS/article/view/336>. Acesso em: 9 jul. 2024.

SILVA, R. F. *et al.* Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n.3, p. 702-715, 18 abr. 2016. DOI: [10.5935/1984-6835.20160053](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160053)

SISINNO, Cristina Lucia Silveira; OLIVEIRA FILHO, Eduardo Cyrino. **Princípios de toxicologia ambiental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2021.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química inorgânica**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SOARES, Eduardo V.; SOARES, Helena 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, p. 1066-1083, 2012. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22139299/>. Acesso em: 15 ago. 2023.

SOUZA, E. F.; NOBREGA M. A. S.; PONTES, M. S. Musgos como bioindicadores de metais pesados no ambiente. **Acta Biomedica Brasiliensia**, v. 8, n. 2, p. 13-22, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.136>

SOUZA, Vivianne L. B. *et al.* Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. **Brazilian journal of radiation sciences**, v. 3, n. 1A (Suppl.), 2015. DOI: <https://doi.org/10.15392/bjrs.v3i1A.135>

TAKAHASHI, Jacqueline Aparecida *et al.* Fungos filamentosos e química: velhos conhecidos, novos aliados. **Revista virtual de química**, v.9, n. 6, set. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170141>

TAN, Jianhua *et al.* Human exposure and health risk assessment of an increasingly used antibacterial alternative in personal care products: **Chloroxylenol**. **Science of the Total Environment**, v. 786, p. 147524, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147524>

TANG, Luwen *et al.* Regulation of structure and anion-exchange performance of layered double hydroxide: Function of the metal cation composition of a brucite-like layer. **Materials**, v. 15, n. 22, p. 7983, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15227983>

USP. Nanotecnologia e indústria têxtil: tingimento com corantes naturais, **Nanoeach**, São Paulo: USP, 12 out. 2018. Disponível em: <http://www.each.usp.br/nanoeach/?p=1418>. Acesso em: 07 de jun. 2023.

WALSH, Alan. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 108-117, 1955. DOI: [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(55\)80013-6](https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80013-6).

WU, Yunyun *et al.* Visible light photocatalytic degradation of sulfanilamide enhanced by Mo doping of BiOBr nanoflowers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127563, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127563>

XAVIER, Lúcia Helena da Silva Maciel *et al.* (coord.). **Diagnóstico da mineração urbana dos resíduos eletroeletrônicos no Brasil: Projeto MINARE: relatório final**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2023. Disponível em: http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2632/1/Projeto_MINARE_2023.pdf. Acesso em: 20 jun. 2023.

YAO, Bin *et al.* Degradation of sulfanilamide in aqueous solution by ionizing radiation: Performance and mechanism. **Environmental Pollution**, v. 338, p. 122681, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122681>

ZHOU, Y. *et al.* Occurrence, fate and potential risk of emerging organic contaminants in groundwater: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123352, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420305636>. Acesso em: 14 abr. 2023.