



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**DESENVOLVIMENTO DE BIO-ADSORVENTES COM
TECNOLOGIA DE FERMENTAÇÕES PARA
DESCONTAMINAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE METAIS**

LARYSSE CAIXETA FERREIRA

Uberlândia –MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**DESENVOLVIMENTO DE BIO-ADSORVENTES COM TECNOLOGIA DE
FERMENTAÇÕES PARA DESCONTAMINAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE
METAIS**

Larysse Caixeta Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho.

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F383
2021

Ferreira, Larysse Caixeta, 1990-
Desenvolvimento de bio-adsorventes com tecnologia de
fermentações para descontaminação e recuperação de
metais [recurso eletrônico] / Larysse Caixeta Ferreira.
- 2021.

Orientador: Ubirajara Coutinho Filho.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.86>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Coutinho Filho, Ubirajara ,
1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III.
Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 01/2021 PPGEQ				
Data:	26 de fevereiro de 2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:00_____
Matrícula do Discente:	11713EQU002				
Nome do Discente:	Larysse Caixeta Ferreira				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de bio-adsorventes com tecnologia de fermentações para descontaminação e recuperação de metais				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Produção de Biosurfactante				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Eliana Flávia Campopese Sérvulo - DEB/UFRJ; Bruna Vieira Cabral - ICTE/UFTM; Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU e Ubirajara Coutinho Filho - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Bruna Vieira Cabral, Usuário Externo**, em 26/02/2021, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 16:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 16:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ELIANA FLAVIA CAMPORESE SERVULO, Usuário Externo**, em 26/02/2021, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ubirajara Coutinho Filho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 17:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2592339** e o código CRC **C04EF9C3**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho, concedendo-me saúde e iluminação para que esse caminho fosse seguido.

Aos meus pais, Maria Geralda e José, pela compreensão, apoio e suporte de sempre.

A minha irmã Layse, pela amizade, companheirismo, compreensão e paciência.

o meu orientador Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho, pela orientação, oportunidade, ensinamentos e disponibilidade para que esse trabalho fosse desenvolvido durante o período do doutorado.

As professoras doutoras Vicelma Luiz Cardoso, Miriam Maria de Resende, Eliana Flávia Camporese Sérvulo e Bruna Vieira Cabral pelas diversas contribuições e disponibilidade durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha amiga companheira de estudo Dayana pela amizade, carinho e apoio de sempre.

Ao meu namorado Eduardo pelo apoio, compreensão, amizade e carinho.

Aos colegas da NucBio, pela ajuda e apoio durante a realização do trabalho.

A FEQUI pela disponibilidade de infraestrutura.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	3
2.1 – Geral.....	3
2.2 – Específicos	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – Metais pesados	4
3.2 – Contaminação em ambientes aquáticos e terrestres por metais pesados	5
3.2.1 – Manganês	7
3.3 – Tecnologias de remoção de metais pesados	10
3.4 – Adsorção de metais pesados	13
3.4.1 – Bio-adsorção	15
3.4.1.1 – Matriz polimérica de poliuretano.....	17
3.4.1.2 – Matriz sólida constituída por outros materiais.....	19
3.4.2 – Óxido biogênico de manganês (BioMnO _x)	20
3.5 – Ramnolipídios: produção e uso associado a remoção de metais	22
4– MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 – Microrganismos	28
4.2 – Meios de cultura	28
4.2.1 - Meio de cultura para a manutenção das cepas	28
4.2.2 - Meio de cultura para crescimento do microrganismo	28
4.2.3 - Meio utilizado no processo de fermentação	29
4.3– Avaliação da produção de nanopartículas biogênicas de óxido de manganês (BioMnO _x)	30
4.3.1 – Avaliação da biomassa e partículas de manganês	30
4.3.2 – Avaliação da remoção de metais a partir da investigação de produção de BioMnO _x	30
4.4– Produção do bio-adsorvente	32
4.4.1 – Matriz sólida.....	33
4.4.2 – Incorporação do amido de milho na matriz sólida para a produção de bio-adsorvente	33

4.4.3 – Caracterização do bio-adsorvente	34
4.5– Processo de bio-adsorção	34
4.5.1 – Remoção dos íons de Mn	34
4.5.2 – Capacidade de adsorção	34
4.6– Regeneração do bio-adsorvente	36
4.7– Caracterização da produção de biossurfactante	36
4.7.1 – Métodos Analíticos	36
4.7.1.1 – Concentração de ramnolipídio	37
4.7.1.2 – Tensão superficial	37
4.7.1.3 – Índice de emulsificação	37
4.8– Avaliação econômica na produção do bio-adsorvente.....	38
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 – Avaliação de uso e produção de BioMnO _x	40
5.1.2 – Avaliação da remoção de metais a partir da investigação da produção de BioMnO _x	41
5.2 – Avaliação da remoção de íons Mn(II) na matriz sólida pura.....	47
5.2.1 –Avaliação do tempo de fermentação na produção do bio-adsorvente.....	48
5.3 –Avaliação da capacidade de adsorção de íons Mn(II) na matriz sólida modificada ...	49
5.3.1 –Avaliação da espuma de poliuretano modificada.....	49
5.3.2 –Avaliação da fibra cerâmica modificada.....	51
5.4 – Avaliação da capacidade de adsorção de íons Mn(II) no bio-adsorvente constituído por células imobilizadas	53
5.5 – Caracterização estrutural do bio-adsorvente produzido por espumas de poliuretano com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas	55
5.5.1 – MEV (microscopia eletrônica de varredura).....	55
5.5.2 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	58
5.6 – Estudo do processo de bio-adsorção em função da concentração de adsorbato	60
5.7 – Produção de biossurfactante no processo de produção do bio-adsorvente	61
5.7.1 – Estudo econômico aplicado à produção de biossurfactante em processo de remoção de Mn(II)	63
5.8 – Estudo econômico comparativo entre a produção de MLEB e bio-adsorvente na remoção de Mn(II).....	64
6 – CONCLUSÃO.....	66
6.1 – Conclusão	66
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Produção mundial de minério de manganês em toneladas (Adaptado de Sun <i>et al.</i> , 2020).....	8
Figura 3.2 - Mecanismo de remoção usando membrana. (Adaptado de Abdullah <i>et al.</i> , 2019).	12
Figura 3.3 - Processo esquemático da conversão de íons de metais pesados em fotocatalisadores por adsorção química pelo hidrato de silicato de cálcio derivado de escória de aço (Adaptada de Shao <i>et al.</i> , 2020).....	14
Figura 3.4 - Estatísticas para as espécies de adsorventes de acordo com a literatura (Adaptado de Zhu <i>et al.</i> , 2019).....	16
Figura 3.5 - Ciclo do Mn dos estados de oxidação encontrados na natureza.....	20
Figura 3.6 - Estrutura micelar esférica (1); Estrutura micelar em forma de bastonete. (Adaptado de Drakontis and Amin, 2020)	23
Figura 3.7 - Ilustração da ação das moléculas de biossurfactantes no petróleo. (Adaptada de Santos <i>et al.</i> , 2016).....	25
Figura 3.8 - Estrutura química do ramnolipídio.	26
Figura 3.9 - Processo esquemático da produção de membrana líquida de emulsão de biossurfactante para o tratamento de água contaminada por íons Mn(II).	27
Figura 4.1 Esquema ilustrativo da avaliação de remoção dos metais a partir da produção da investigação da produção de BioMnOx e do branco	31
Figura 4.2 - Esquema da produção do bio-adsorvente a partir da circulação da solução de biossurfactante (S. B) do reator 1 para os reatores 2 contendo a matriz sólida. As condições nos reatores foram $T_1= 37^\circ\text{C}$; $\text{pH}_1= 6.0 \pm 0.3$; $T_2= 20^\circ\text{C}$; $\text{pH}_2= 6.0 \pm 0.5$	32
Figura 4.3 - Reator contendo o bio-adsorvente de espumas de poliuretano produzido (Foto tirada pela autora).....	32
Figura 4.4 - Formação da emulsão no agitador mecânico (foto tirada pelo autor).	36
Figura 4.5 – Tensiômetro utilizado nas análises de tensão superficial (Foto tirada pela autora).	37

Figura 5.1 - Avaliação da produção de biomassa e partículas de manganês em diferentes condições de meio fermentativo contendo íons Mn(II) em 72 e 168 horas de fermentação...	40
Figura 5.2 - Avaliação do potencial de remoção de Co na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Co(II) 100 mg/L	41
Figura 5.3 - Avaliação do potencial de remoção de Co na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Co(II) 100 mg/L.....	42
Figura 5.4 - Avaliação do potencial de remoção de Zn na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Zn(II) 100 mg/L.....	43
Figura 5.5 - Avaliação do potencial de remoção de Zn na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Zn(II) 100 mg/L	44
Figura 5.6 - Avaliação do potencial de remoção de Mn na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Mn(II) 100 mg/L.....	45
Figura 5.7 - Avaliação do potencial de remoção de Mn na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Mn(II) 100 mg/L	46
Figura 5.8 - Avaliação do potencial de remoção de íons Mn(II) na espuma de poliuretano pura	48
Figura 5.9 - Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo do tempo de fermentação na condições de 15 min de tempo de contato	49
Figura 5.10 - Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo espuma de poliuretano modificada com amido a 2% com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas	50
Figura 5.11 - Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo espuma de poliuretano modificada com amido a 12% com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas.....	50
Figura 5.12 - Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica modificada com amido a 1% com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas.....	51
Figura 5.13 - Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica modificada com amido a 2% com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas.....	52

Figura 5.14. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica modificada com amido a 12% com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas	52
Figura 5.15 - Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas	53
Figura 5.16 - Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo espumas de poliuretano com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas	54
Figura 5.17 - Avaliação do tempo de contato na remoção de íons Mn(II) ao longo de 80 min no reator na condição de alimentação contínua contendo espumas de poliuretano com células de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> imobilizadas	55
Figura 5.18 - Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano	56
Figura 5.19 - Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano na fase de imobilização das células	56
Figura 5.20 - Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano na fase retenção dos íons metálicos Mn(II)	57
Figura 5.21 - Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano na fase após a retenção dos íons metálicos Mn(II)	57
Figura 5.22 - FTIR da estrutura original da matriz polimérica (a), estrutura modificada pela imobilização de células (b) e células imobilizadas com retenção de íons Mn ²⁺ (c).....	59
Figura 5.23 - Efeito da concentração de adsorbato no processo de bio-adsorção no primeiro uso, no primeiro reuso e segundo reuso	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais minerais de manganês, suas fórmulas e composições químicas	7
Tabela 3.2 – Padrão de Mn na água para diferentes países	9
Tabela 3.3 – Principais classes de biossurfactantes e microrganismos envolvidos	22
Tabela 3.4 – Tipos mais comuns de biossurfactantes e suas aplicações	24
Tabela 4.1 – - Composição do meio de cultura em gelose	28
Tabela 4.2 – Composição do meio de cultura para o crescimento do microrganismo	29
Tabela 4.3 – Composição para o meio fermentativo para produção do bio-adsorvente e biossurfactante.	29
Tabela 4.4 – Composição dos ensaios realizados para a produção de BioMnOx	30
Tabela 4.5 – Concentrações de amido de milho investigadas na produção de bio-adsorvente	33
Tabela 5.1 – Compostos encontrados nas regiões de Spectrum 1 e 2	58
Tabela 5.2 – Características e variações de bandas nos espectros FTIR e alterações da matriz polimérica (P.M), com imobilização das células e adsorção de Mn(II)	59
Tabela 5.3 – Resultados da caracterização da produção de biossurfactante	62
Tabela 5.4 – Estudo comparativo da produção de biossurfactante e surfactante comercial .	63
Tabela 5.5 – Avaliação econômica da produção de membrana líquida de biossurfactante ..	64
Tabela 5.6 Avaliação econômica da produção de bio-adsorvente na adsorção de íons Mn(II)	65

RESUMO

A ocorrência de acidentes ambientais agravada pelo despejo de metais tóxicos em ambientes aquáticos pelo mundo, tornou-se uma alerta para toda a sociedade. A presença desses metais em ambientes aquáticos compromete os organismos que vivem nesse local e o abastecimento da região. Neste contexto, o presente trabalho avaliou o potencial de do uso de células bacterianas de *Pseudomonas aeruginosa* no processo de remoção de metais pesados a partir da produção de BioMnO_x e bio-adsorventes com o uso de fibra cerâmica e espuma de poliuretano como matrizes sólidas. Os resultados sugeriram maiores remoções nas condições avaliadas de não produção de BioMnO_x para os metais Co, Zn e Mn que foram de 50, 94 e 80%, respectivamente. A avaliação dos dois materiais como matriz sólida resultou em capacidades de bio-adsorção de até 500 µg de íons Mn(II)/g de adsorvente sem modificação por amido de milho na fibra cerâmica e de até 600 µg de íons Mn(II)/g de adsorvente com a espuma de poliuretano modificada a 12% de amido de milho ao longo de 120 minutos. A capacidade de bio-adsorção de íons Mn(II) de equilíbrio foi de aproximadamente 500 µg de íons Mn(II)/g de adsorvente em 40 min e uma remoção de até 85% de íons Mn(II) em 5 min de tempo de contato, comprovando ser um processo rápido e eficiente com possível regeneração da matriz sólida de poliuretano. Paralelo a produção de bio-adsorvente, foi avaliada a produção de biossurfactantes, que são biomoléculas produzidas por microrganismos como bactérias. Nessa pesquisa, a caracterização da produção de biossurfactante foi feita pelos testes de tensão superficial, índice de emulsificação e concentração de ramnolipídio que foram 41mN/m, 100% e 63,45 mg/L, respectivamente, comprovando a produção desse composto. O estudo econômico do processo de produção do bio-adsorvente de poliuretano apresentou um custo total de 0,0299 USD/mg de íons Mn(II) adsorvidos.

Palavras-chave: metais pesados, bio-adsorvente, poliuretano, manganês, remoção, biossurfactante, custo

ABSTRACT

The occurrence of environmental accidents with the dumping of toxic metals in aquatic environments around the world, has become a warning for the whole society. The presence of these metals in aquatic environments compromises the organisms that live there and the supply of the region. In this context, the present work evaluated the potential of using bacterial cells of *Pseudomonas aeruginosa* in the process of removing heavy metals from the production of BioMnO_x and bio-adsorbents with the use of ceramic fiber and polyurethane foam as a solid matrix. The results suggested greater removals in the evaluated conditions of non-production of BioMnO_x for the metals Co, Zn and Mn which were 50, 94 and 80%, respectively. The evaluation of the two materials as a solid matrix resulted in bio-adsorption capacities of up to 500 µg of Mn (II) ions / g of adsorbent without modification by corn starch in the ceramic fiber and up to 600 µg of Mn (II) ions / g of adsorbent with polyurethane foam modified to 12% corn starch over 120 minutes. The bio-adsorption capacity of equilibrium Mn (II) ions was approximately 500 µg of Mn (II) ions / g of adsorbent in 40 min and removal of up to 85% of Mn (II) ions in 5 min. contact, proving to be a fast and efficient process with possible regeneration of the solid polyurethane matrix. Parallel to the production of bio-adsorbent, the production of biosurfactants, which are biomolecules produced by microorganisms such as bacteria, was evaluated. In this research, the characterization of the production of biosurfactant by the tests of surface tension, emulsification index and concentration of rhamnolipid which were 41mN / m, 100% and 63.45 mg / L, respectively, proving the production of this compound. The economic study of the production process of the polyurethane bio-adsorbent showed a total cost of 0.0299 USD / mg of adsorbed Mn (II) ions.

Keywords: heavy metals, bio-adsorbent, polyurethane, manganese, removal, biosurfactant, cost

1- INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento urbano e industrial em diversos países provocou a poluição e contaminação de ecossistemas aquáticos por metais pesados tóxicos. Essa contaminação tornou-se um problema global, devido abundância e persistência de metais tóxicos em ambientes aquáticos, o que gera riscos à vida de animais que vivem nesses ambientes e comprometem à saúde de humanos (Yu *et al.*, 2020, Aljahdali & Alhassan, 2020).

Os metais pesados podem se acumular e bioacumular na água e nos sedimentos e continuarem a biomagnificar em animais aquáticos, o que compromete a cadeia alimentar, uma vez que traz riscos aos consumidores (Ariekar *et al.*, 2020). Diversas atividades industriais são responsáveis pelo lançamento de metais pesados em ambientes aquáticos. Por exemplo, indústrias de materiais domésticos, plásticos e materiais eletrônicos utilizam de metais pesados como: chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg), bromo (Br), estanho (Sn) e antimônio (Sb) na produção desses produtos. Os efluentes gerados dessas atividades podem conter alguns metais pesados como o cádmio (Cd) e o chumbo (Pb) e se infiltrar na água, além de contaminar todo o sistema aquático (Ariekar *et al.*, 2020, Idrees *et al.*, 2020).

A exposição a metais pesados como chumbo, arsênio e manganês está associada a doenças como câncer, redução da capacidade cognitiva e alterações na tireoide. Mais especificamente, o manganês que é um poluente comum liberado no meio ambiente por indústrias mineradoras, apresenta características tóxicas que estão associadas à disfunção neurológica e ao parkinsonismo induzido pelo manganês, que se trata de uma disfunção neurodegenerativa similar a doença de Parkinson. Em animais, a exposição à elevada concentração de manganês apresentou efeitos como interrupção da função mitocondrial, indução à neuroinflamação, obstrução da neurotransmissão e danos associados aos gânglios basais do mesencéfalo (Charlet *et al.*, 2012, Bouabid *et al.*, 2016, Freeman *et al.*, 2020).

O manganês ganhou destaque entre as pesquisas destinadas à remoção de metais, principalmente pela estimativa de uma produção de 1,752 milhões de toneladas pelas indústrias siderúrgicas em 2020. Isso justifica o crescente despejo de manganês de efluentes industriais em fontes de águas o que gera a contaminação desses ambientes. Assim, diversas pesquisas que envolvem o tratamento de água contaminada por metais como o manganês apresentam o desafio de desenvolverem uma técnica eficaz e ao mesmo tempo de baixo custo (Rudi *et al.*, 2020).

O processo de troca iônica, oxidação química e precipitação que são aplicados na remoção de metais pesados de soluções aquosas são técnicas já consolidadas. Entretanto, esses processos tradicionais de remoção podem apresentar desvantagens que os tornam inviáveis, como elevado custo operacional e produção de contaminantes secundários (Esfahani *et al.*, 2020). Dessa forma, vários estudos voltados para o processo de biorremediação estão sendo desenvolvidos, em que utiliza de atividades metabólicas biológicas para reduzir a concentração de metais pesados no meio ambiente (Chen *et al.*, 2020).

O processo de bio-adsorção, por exemplo, utiliza de microrganismos para reduzir a biodisponibilidade de íons metálicos e, portanto, inibir seu acúmulo nos diversos ambientes, com as vantagens de não prejudicar o meio ambiente e melhorar a economia do processo (Xu *et al.*, 2017). Atualmente, várias abordagens têm sido estudadas para o desenvolvimento de materiais biológicos com alta capacidade de ligação a metais e alta seletividade. Microrganismos, como bactérias, algas, fungos e células de levedura, apresentam capacidade de remover metais pesados e outros poluentes de soluções aquosas quando em incorporados a uma matriz sólida que permite a construção de um processo de bio-adsorção (Hong *et al.*, 2018).

Nos últimos anos, estudos voltados para a imobilização de microrganismos têm recebido cada vez mais atenção no campo do tratamento de águas residuais contaminadas por metais pesados, pois apresentam as vantagens como a alta estabilidade operacional, facilidade de uso em reatores contínuos e alta densidade celular. A espuma de poliuretano, tem-se destacado em processos de bio-adsorção e é aplicada amplamente como matriz sólida para a imobilização de diversos microrganismos devido às suas características de alta resistência mecânica e resistência a solventes orgânicos e ataque microbiano (Zhou *et al.*, 2009).

Dentre os mais diversos microrganismos aplicados em processos de biorremediação, alguns são capazes de produzir produtos tensoativos denominados biossurfactantes. Os ramnolipídios, que são um tipo específico de biossurfactante, se destacam nos processos de tratamento de ambientes contaminados por metais pesados e hidrocarbonetos, uma vez que apresentam maior eficiência de produção, distintas fontes microbianas, maior compatibilidade ambiental, biodegradabilidade, baixo nível de toxicidade e propriedades razoavelmente estáveis em amplas faixas de temperaturas e pHs (Shami *et al.*, 2019).

Dessa forma, diante do exposto pretende-se a avaliar o processo de bio-adsorção de íons de metais tóxicos como Mn(II) na produção de BioMnO_x e em reatores com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas em espumas de poliuretano e fibra cerâmica, assim como a produção de ramnolipídios conforme os objetivos desse estudo.

2 – OBJETIVOS

2.1 – Geral

Este trabalho possui como objetivo geral avaliar a produção e a utilização de bio adsorventes na remoção de metais tóxicos em águas contaminadas, assim como a produção de ramnolipídio.

2.2 – Específicos

- Avaliar a remoção de Co, Zn e Mn a partir da produção de partículas biogênicas de óxido de manganês (BioMnO_x) e a partir de células de *Pseudomonas aeruginosa* para avaliação comparativa do potencial entre os dois processos;
- Desenvolver bio-adsorventes destinados a redução de íons Mn(II) em águas contaminadas por esse metal constituído por uma matriz sólida contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas;
- Avaliar o uso do bio-adsorvente na remoção de íons Mn(II) presente em águas contaminadas;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos íons Mn(II) pelo adsorvente em função das diferentes concentrações de adsorbato;
- Investigar a possibilidade de reutilização da matriz polimérica na adsorção de íons metálicos;
- Avaliar a produção de ramnolipídio simultaneamente à obtenção do bio-adsorvente;
- Estudo econômico do processo de bio-adsorção.

3 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Metais pesados

O avanço tecnológico emergente dos últimos anos intensificou as atividades antropogênicas do processo de industrialização. O aumento das atividades industriais como as indústrias metalúrgicas e têxteis, circulação de veículos, crescimento da população com maior geração de efluentes municipais, provocou, conseqüentemente, maior circulação dos poluentes gerados. Entre esses poluentes, tem-se a liberação de metais pesados que apresentam característica de toxicidade ao ecossistema, o que coloca em risco a vida de diversos organismos (Marella *et al.*, 2020).

Diversas atividades antropogênicas levam a contaminação de ambientes aquáticos e terrestres por metais pesados. A descarga desses metais pesados no ecossistema pode causar a toxicidade dos solos e corpos d' água, o que gera a presença desses compostos nos organismos de diversos seres vivos. Essa presença associada à característica de bioacumulação leva a circulação desses metais ao longo da cadeia alimentar, o que gera a alteração das propriedades fisiológicas e bioquímicas das espécies aquáticas e terrestres (Kobielska *et al.*, 2018).

Os metais mais encontrados na contaminação de solos e ambientes aquáticos são Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Manganês (Mn) e Níquel (Ni). O Cádmio (Cd) é encontrado com frequência em efluentes de indústria de plástico, uma vez que compostos desse metal são utilizados com corantes no processo. Esse metal quando em elevadas concentrações nos organismos pode causar diversos distúrbio agudos e crônicos (Rizwan *et al.*, 2019, Fan *et al.*, 2020). A contaminação de águas por elevadas concentrações de Cu pode causar dores abdominais, complicações gastrointestinais e em casos mais graves pode chegar a falência de órgãos. Pb (II) é um dos metais com maior grau de toxicidade e que pode gerar problemas renais e distúrbios no sistema nervoso (Marella *et al.*, 2020, Yang *et al.*, 2020).

O excesso de Zn(II) na água pode gerar o acúmulo em humanos por meio da cadeia alimentar e causar problemas associados à diabetes e a neurodegeneração. Com relação ao Cr, este está presente nos ambientes aquáticos como Cr(VI) e Cr(III) que são teratogênicas e cancerígenas para os organismos, contudo o Cr(VI) apresenta toxicidade elevada de longo prazo em plantas e animais (Su *et al.*, 2020, Liu *et al.*, 2020).

O Hg trata-se de um metal pesado de grande preocupação ambiental devido à sua presença na fabricação de meios de comunicação e conseqüentemente, biodisponibilidade que causam nos organismos efeitos adversos após exposição crônica a esse metal. Já o Mn, apesar de ser um elemento essencial para o organismo de humanos e de animais, esse composto em altas concentrações pode ser prejudicial a esses seres. Quanto ao Ni(II), esse metal quando ingerido em altas concentrações pode levar a doenças graves, tais como: edema renal, câncer de pulmão, gastrite e mutações genéticas (Jeon *et al.*, 2020, Kara *et al.*, 2018, Tian *et al.*, 2020).

3.2 – Contaminação de ambientes aquáticos e terrestres por metais pesados

Os metais pesados entram no ecossistema aquático, principalmente, por fontes difusas como descarga e despejo de efluentes industriais tratados e não tratados, esgoto municipal, escoamento de águas pluviais, drenagem ácida de minas, entre outras. A presença desses compostos tóxicos associada à característica de bioacumulação, pode ocasionar o aumento das concentrações desses compostos à medida que sobem na cadeia alimentar devido à quebra lenta no ambiente, à energia da cadeia alimentar e à baixa degradação ou excreção por organismos (Hsu *et al.*, 2011).

Nos estuários, baías e águas costeiras, a poluição por metais pesados se tornou um problema ambiental de amplitude mundial. Como os estuários estão localizados na junção de terra e mar, esses recebem compostos tóxicos de uma ampla variedade de fontes. Por exemplo, o estuário do rio Yangtze (YRE) localizado na China, foi submetido a despejos devido ao aumento das atividades humanas nessa região, que em grande parte é responsável pelas elevadas concentrações de metais pesados em suas águas e sedimentos. Pesquisas relataram que em 2017, metais tóxicos como Cu, Pb, Zn, Cd e Hg foram lançados para o Mar da China Oriental pelo rio Yangtze a uma taxa de 10.000 ton/ano (Fan *et al.*, 2020).

Na China também, em Beijiang (2005) e em Longjiang (2012) ocorreram acidentes com o lançamento de metais pesados no ambiente, com destaque para o Cádmi (Cd) nesses casos. Esses acidentes de contaminação resultaram em danos aos organismos aquáticos (macrófitas e peixes) e comprometeu o abastecimento de água da região, o que afetou ainda mais a segurança alimentar e saúde da população (Zhao *et al.*, 2018).

No Brasil, em 2019, houve um acidente provocado pelo colapso da barragem de rejeito do Córrego do Feijão na cidade de Brumadinho (Minas Gerais, Brasil). Nesse acidente, pelo menos 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos foram espalhados pelo rio Paraopeba e região.

Após esse desastre, as concentrações de metais pesados aumentaram no rio, a exemplo do mercúrio (Hg) em que os valores foram estimados a 21 vezes acima do nível aceitável (Thompson *et al.*, 2020).

Em 2015, também no Brasil, ocorreu um dos maiores desastres socioambiental com o lançamento de aproximadamente 50 milhões de m³ de rejeitos no rio Doce. Esse acidente provocou um colapso na qualidade dos solos, crescimento de macrófitas e qualidade da água ao longo do rio pela elevada concentração de metais pesados após o derramamento de rejeito (Queiroz *et al.*, 2018).

Os acidentes ocorridos no Brasil, de Mariana (2015) e Brumadinho (2019), representam a amplitude de contaminação que esses eventos podem alcançar. Entre os diversos impactos gerados por esses acidentes está o aumento de diversos metais pesados na água do mar como o cádmio (Cd), cobre (Cu), ferro (Fe), Chumbo (Pb) e manganês (Mn) que são elementos conhecidos pelos efeitos tóxicos que podem causar aos organismos de várias espécies em elevados teores (Costa *et al.*, 2019).

A poluição de solos é causada pelo crescimento de diversas atividade antropológicas, que podem alterar a qualidade e função do solo, o que leva a degradação e a danificação do solo. A contaminação por metais pesados tornou-se um problema generalizado e sério em todo o mundo. Apesar de estar presente de forma natural nos solos, a intensificação do processo de industrialização, urbanização e atividade agrícola aumentou a concentração dos metais pesados no ambiente terrestre (Sun *et al.*, 2029).

Os metais pesados podem interagir de forma estável com a matriz do solo, o que geralmente não ocorre quando o solo é contaminado por compostos orgânicos. Além disso, esses metais tóxicos presentes no solo podem ser adsorvidos pelo sistema radicular da planta, migrar na cadeia alimentar e entrar no organismo e causar disfunções e riscos à saúde humana (Zhao *et al.*, 2020).

Com relação à contaminação de solos, um estudo realizado por Liu *et al.* 2020, avaliou os riscos e a atividade enzimática em solos afetados por um derramamento de rejeitos contendo metais pesados em Guangxi, China. Nesse local se encontrava uma mina de manganês (Mn) e pesquisas do solo agrícola nessa região mostraram que o mesmo se encontrava severamente contaminado pelos elementos Mn, Pb, Zn e Cd. Foi relatado que as atividades enzimáticas do solo foram alteradas pela presença dos metais pesados, uma vez que essas enzimas desempenham um papel importante no solo como a manutenção das propriedades físicas e químicas, fertilidade e saúde (Carreira *et al.*, 2008, Liu *et al.*, 2020).

3.2.1 – Manganês

Mn é um elemento de coloração cinza-rosado e quimicamente ativo que possui pontos de ebulição e de fusão de 2095 e 1244°C, respectivamente, que apresenta massa molecular de 54,94 g/mol. Os estados de oxidação mais comumente encontrados são +2, +3, +4, +6 e +7, entretanto todos os possíveis estados de oxidação de -3 e +7 tenham sido observados. O Mn forma compostos no meio ambiente com o oxigênio (O₂), enxofre (S), e cloro (Cl), como por exemplo, o dióxido de manganês (MnO₂), tetraóxido de manganês (Mn₃O₄), sais de manganês (cloreto, sulfato, carbonato e nitrato) que são solúveis em água. (Li *et al.*, 2020, Marsidi *et al.*, 2018). O manganês é encontrado na natureza na forma de minerais, óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos conforme mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Principais minerais de manganês, suas fórmulas e composições químicas.

Minerais	Fórmula química	Composição Química (%)				
		Mn	MnO	MnO ₂	CO ₂	H ₂ O
Braunita	2Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	66,6	44,8	55,2	-	-
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆	59,8	-	-	-	-
Hausmannita	Mn ₃ O ₄	72	62,0	32	-	-
Jacobsita	MnFe ₂ O ₄	24	-	-	-	-
Manganita	Mn ₂ O ₃ H ₂ O	62,5	40,4	49,4	-	10,2
Nsutita	MnO ₂ .Y	-	-	-	-	-
Psilomelana	mMnO.MnO ₂ .nH ₂ O	45-60	-	-	-	-
Pirolusita	MnO ₂ -β	62-63	-	-	-	-
Rodocrosita	MnCO ₃	47,8	61,7	-	38,3	-
Rodonita	(Mn, Ca, Fe, Zn)SiO ₃	47,8	-	-	-	-
Todorokita	(Na,Ca,KMn ²⁺)(Mn ⁴⁺ ,Mn ²⁺ ,Mg).3H ₂ O	-	-	-	-	-

Adaptado (Sampaio & Penna, 2001, Harben, 1996)

As principais fontes naturais de Mn são a pulverização oceânica, incêndios florestais, vegetação e atividades vulcânicas. O maior reservatório de Mn nos solos é de origem das rochas crustais, que inclui deposição atmosférica direta, lavagem de plantas, lixiviação de tecidos vegetais e matéria animal. Os países que se destacam com as maiores reservas mundiais de minério de manganês são a África do Sul, com 80% das reservas, seguido da Rússia, Gabão, Austrália e Brasil (Röllin & Nogueira, 2019).

O manganês é um nutriente essencial para a vida humana. A deficiência desse elemento na dieta humana está associada a malformação óssea, osteoporose, infertilidade, fraquesa, perda da memória, doenças cardíacas, hipertensão e alteração do metabolismo. O manganês é um elemento necessário para as atividades metabólicas do organismo humano como, por exemplo, a presença desse metal em enzimas que atuam no corpo humano (Faria *et al.*, 2020, Li *et al.*, 2020). Esse elemento orienta funções regulatórias do corpo humano, tais como: i) mineralização óssea; ii) formação do tecido conjuntivo; iii) metabolismo energético; iv) ativação enzimática; v) sistema imunológico e nervoso; vi) defesa celular; vii) aminoácidos, lipídeos, proteínas e metabolismo dos carboidratos; viii) formação de glicosaminoglicanos; ix) coagulação do sangue (Santamaria, 2008).

Devido às suas propriedades, no século XIX, o manganês se tornou um metal essencial nas indústrias siderúrgicas, sendo que atualmente a fabricação de ferro e aço é responsável por cerca de 80% a 90% do consumo de manganês. Entretanto esse metal também é utilizado na fabricação de baterias (como pilha seca e bateria de íons de lítio), fertilizantes, ração para animais, entre outros produtos químicos. A Figura 3.1 mostra a produção mundial de minério de Mn em que este apresentou um aumento na última década projetada pelo consumo elevado para a produção de ligas e baterias (Sun *et al.*, 2020).

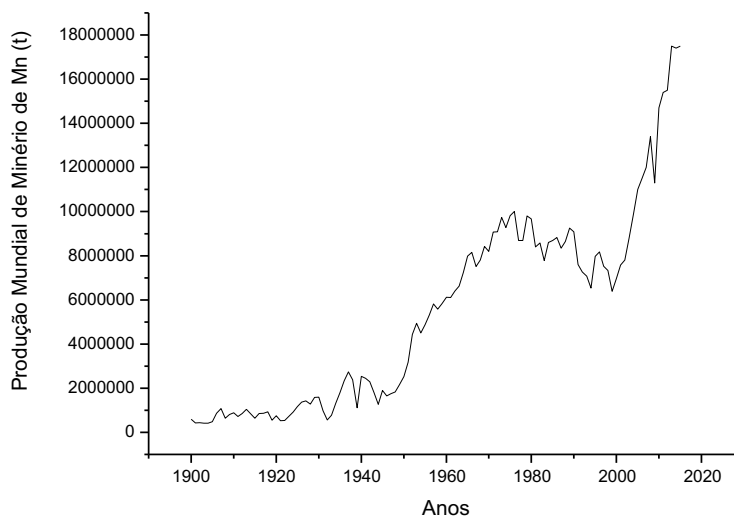


Figura 3.1. Produção mundial de minério de manganês em toneladas.
Adaptado (Sun *et al.*, 2020)

Esse aumento da produção de Mn para o uso industrial, provocou como consequência a presença desse composto nos efluentes industriais em elevadas concentrações. Dessa forma, quando os rejeitos industriais são lançados sem tratamento adequado ou por algum motivo

ocorre acidentes industriais, o manganês é transportado para o ecossistema aquático e terrestre como poluente. Essa contaminação aumenta a exposição do Mn pelos seres em geral. Geralmente, para níveis de manganês superiores a 0,1 mg/L no fornecimento de água, esse composto pode provocar gosto indesejável em bebidas, manchas em louças e roupas. No organismo humano, o Mn tem efeitos neurotóxicos no sistema nervoso, o que pode causar ataxia, demência e ansiedade (Li *et al.*, 2020).

Para que o excesso de Mn em águas de abastecimento não provoque efeitos negativos à população, países estabelecem limites para a concentração de Mn. A Tabela 3.2 lista os limites máximo de concentração de Mn na água potável para alguns países da América do Norte, Ásia e Europa (Marsidi *et al.*, 2018).

Tabela 3.2- Padrão de Mn na água para diferentes países.

Continente	País	Mn (mg/L)
América do Norte	Canadá	0,05
	Estados Unidos	0,05
Ásia	Índia	0,1
	Japão	0,04
	Malásia	0,1
Europa	França	0,05
	Alemanha	0,05
	Irlanda	0,05
	Itália	0,05
	Dinamarca	0,05
	Espanha	0,05
	Holanda	0,05
	Finlândia	0,05
	Reino Unido	0,05
América do Sul	Brasil	0,01

Adaptado (Marsidi *et al.*, 2018)

Diversos estudos foram realizados quanto à exposição de crianças em idade escolar com o metal manganês, que é causada pela proximidade de regiões onde ocorre o beneficiamento e refino de manganês. Por exemplo, Rodrigues *et al.*, investigaram os efeitos negativos causados em crianças pelo contatos e exposição a ambientes próximos a áreas de

mineração de manganês e revelaram que esta exposição pode causar efeitos negativos e perturbador em crianças como disfunção e problemas neurológicos (Rodrigues *et al.*, 2018).

Em organismos marinhos invertebrados, elevadas concentrações de Mn causam disfunções no funcionamento de determinadas células desses animais. O excesso de manganês também pode causar disfunção no processo de bombeamento de Ca^{2+} em crustáceos. Nesses animais, por exemplo, o manganês atua como um competidor inibidor dos canais iônicos regulados pelo cálcio presentes nas membranas nervosas e musculares, inibindo, assim a transmissão sináptica e neuromuscular (Hagiwara & Takahashi, 1967, Homes *et al.*, 1999, Baden & Neil, 1998, Oweson & Hernroth, 2009).

Estudos realizados em laboratório com roedores e primatas não humanos com a exposição desses animais ao Mn de vários compostos. O manganês pode acumular no cérebro de roedores, levando estes a sintomas como hiperatividade, redução da atividade locomotora e aumento de anomalias (Nasir *et al.*, 2018).

Além dos animais, o manganês apresenta toxicidade em vegetais, sendo uma ameaça ao crescimento da plantas, uma vez que depende das características do solo. A presença, ou seja, a biodisponibilidade de Mn nos solos depende de fatores como: acidez (pH), potencial redox, temperatura e umidade. O aumento da acidez afeta prejudicialmente a produtividade de vegetais, pois conseqüentemente aumenta a biodisponibilidade de H^+ , alumínio (Al), Ferro (Fe) e Mn e reduz a solubilidade de nutrientes como o fósforo, o que leva a planta desenvolver necrose, amarelecimento em folhas e deficiência de outros nutrientes (Faria *et al.*, 2020).

3.3 – Tecnologias de remoção de metais pesados

A contaminação de ambientes aquáticos e terrestres por metais pesados se tornou um desafio ambiental global. A presença desses compostos tóxicos no ambiente representa sérios riscos à saúde humana, de animais e vegetais. Assim, várias tecnologias de tratamento são desenvolvidas para remover esses compostos do meio ambiente. Entre as tecnologias desenvolvidas e consolidadas, destacam-se a troca/adsorção de íons, oxidação por fotocatalise, precipitação química, técnica envolvendo membranas e eletroquímica (Eeshwarasinghe, 2019).

A técnica de troca iônica está presente em processos como o de eletrodialise, que depende da capacidade de troca iônica de membranas como parte fundamental do processo que permite a permeação seletiva de íons. Essas membranas são semi-permeáveis aos íons e devem ter permissividade e permeabilidade de íons específicos. Para isso, várias técnicas de

modificação são utilizadas como nanopartículas, incluindo nanotubos de carbono, polianilina/nanotubo de carbono e óxido de metal, são incorporados na estrutura da membrana para fortalecer a característica adsorvente e hidrofílica das membranas (Nemati *et al.*, 2017).

A precipitação química é um método já consolidado industrialmente, principalmente pela facilidade do controle do processo, eficaz em uma ampla faixa de temperatura e baixo custo de operação. Nessa técnica, emprega-se o ajuste de pH, para que ocorra a conversão dos íons de metais pesados em hidróxido, sulfeto, carbonatos ou outros compostos que apresentam baixa solubilidade e possam ser removidos por processos físicos, tais como sedimentação, flotação e filtração que dependem do tamanho, densidade e carga superficial das partículas. O processo de precipitação no tratamento de metais pesados, porém, apresenta algumas desvantagens em sua aplicação como ineficaz no tratamento de água contendo alta concentração de metais pesados e produz como subproduto uma grande quantidade de lodo tóxico (Chen *et al.*, 2018).

A oxidação catalítica, tornou-se uma das principais técnicas utilizadas para a remediação de efluentes nos últimos anos. Esse método é vantajoso pela alta capacidade de oxidação que apresenta, o que permite a destruição de complexos de metais e liberação de íons de metais, enquanto ocorre a oxidação e degradação de complexos orgânicos nos efluentes. Os principais fotocatalisadores utilizados no processo são o TiO_2 , óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho(IV) (SnO_4) com destaque para o TiO_2 que é o mais utilizado para a remoção de poluentes orgânicos e metais tóxicos. Esse método de tratamento, é considerado rápido, eficiente, econômico e não tem implicações secundárias na poluição. Entretanto, elétrons e orifícios podem recombinar-se facilmente, limitando o uso prático de TiO_2 (Folletto *et al.*, 2012, Marinho *et al.*, 2017, Lin *et al.*, 2016).

O método de tratamento por membranas também já é consolidado no processo de remoção de metais pesados. Diferentes tipos de membranas porosas e compósitas de película fina podem ser usados para o tratamento de efluente. Isso inclui processos de membrana acionada por baixa pressão (microfiltração, ultrafiltração, destilação), processos de membrana acionada por alta pressão (nanofiltração e osmose), processo de membrana acionada por pressão osmótica (osmose direta e outros como a eletrodialise), membrana líquida, entre outras técnicas de membranas. Os fatores fundamentais a serem considerados para aplicação de membranas em meios aquosos são: tamanho dos poros, distribuição dos poros, carga superficial, carga superficial, grau de hidrofílicidade, fluxo da solução e presença de grupos funcionais que

auxiliam processo de separação. Esses fatores citados afetam significativamente o desempenho e eficiência geral da membrana em termos de remoção de metais pesados (Abdullah *et al.*, 2019).

O mecanismo de remoção por separação utilizando membranas é considerado um processo simples, fundamentado pelo mecanismo de exclusão de tamanho ou impedimento estérico, efeito de exclusão de Donnan (repulsão carga-carga) e capacidade de adsorção de contaminantes específicos. A Figura 3.2 mostra o mecanismo de remoção de solutos de acordo com diferentes tipos de membranas. O esquema demonstrado em (a) representa o mecanismo de exclusão de tamanho/impedimento estérico por membrana de baixa pressão; (b) adsorção por membrana de baixa pressão; (c) mecanismo de exclusão de tamanho/impedimento estérico pela membrana composta de fino filme e; (d) Exclusão de Donnan/repulsão de carga/carga pela membrana composta de fino filme (Abdullah *et al.*, 2019).

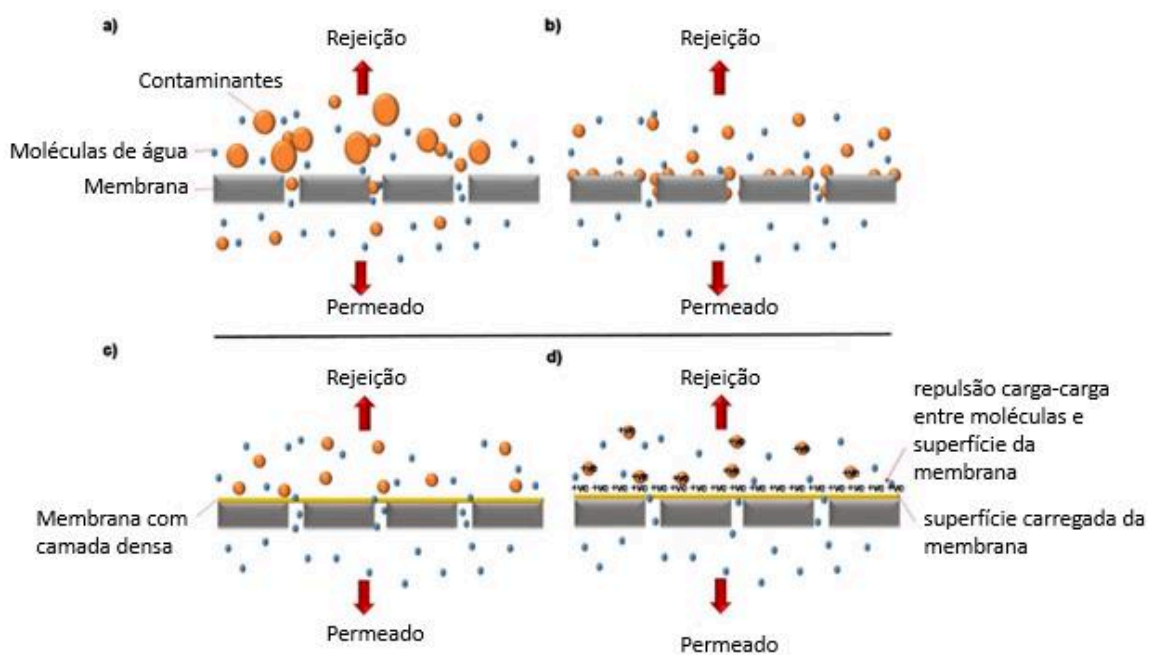


Figura 3.2. Mecanismo de remoção usando membrana (Adaptado de Abdullah *et al.*, 2019).

Um tipo de membrana utilizado no tratamento de metais pesados é a membrana líquida composta por uma fase orgânica de camada fina e duas fases aquosas. A membrana líquida pode ser de emulsão, massa, inclusão de polímero e membrana líquida suportada. Apesar de serem aplicadas na remoção de metais, esses diferentes tratamentos de membranas apresentam algumas limitações como, por exemplo, instabilidade da membrana e tendência de formação de emulsão na fase líquida da membrana o que pode ocasionar o bloqueio dos poros da membrana

causada pela precipitação do complexo transportador na superfície da membrana (Abdullah *et al.*, 2019).

Algumas técnicas como as descritas anteriormente são eficientes no processo de remoção de íons de metais pesados, porém podem ser inviáveis ao aplicar industrialmente devido ao elevado custo e alto consumo de energia. Assim, o desenvolvimento de técnicas alternativas econômicas que sobrepuja as limitações de aplicação industrial se tornou objeto de estudo de várias pesquisas. Por isso, a adsorção que é um método eficiente na remoção de metais pesados de efluentes, de fácil operação e poucos aditivos químicos ganhou destaque nos últimos anos, com vários estudos desenvolvidos na aplicação dessa técnica (Jiang *et al.*, 2019).

3.4 – Adsorção de metais pesados

O processo que se destacou nos últimos anos pela sua versatilidade no tratamento de efluente que contém metais pesados em sua composição é a adsorção. A adsorção apenas por processos físicos depende de materiais como uma estrutura porosa adequada para que ocorra a remoção. Entretanto, apenas o processo físico não é suficiente para alcançar remoções satisfatórias e, portanto, a adsorção química surge como um processo associado ao físico que demonstrou ser eficaz no tratamento de metais pesados, uma vez que os íons ou complexos metálicos podem ser adsorvidos na superfície dos adsorventes por meio de atração eletrostática (Zhu *et al.*, 2019).

Diversos adsorventes são investigados para o uso no tratamento de adsorção, o que exige características como uma grande área superficial específica, estrutura apropriada de poros e superfície, facilidade de fabricação e regeneração, além de boas propriedades mecânicas. Os adsorventes mais comumente usados incluem materiais de carbono, sílica gel, peneiras moleculares, argila natural ou outros biomateriais emergentes (Abdolali *et al.*, 2016; Cai *et al.*, 2017; Habiba *et al.*, 2017).

Existem vários estudos descritos na literatura para a remoção de metais pesados com o uso de diversos adsorventes. Por exemplo, a bentonita, como material representativo de argila não metálica, demonstrou em estudos de remoção de metais elevada eficiência. Esse material possui alta capacidade de troca catiônica, e excelentes propriedades físico-químicas, o que inclui grande área superficial específica, estabilidade química, baixo custo e alta porosidade. Assim, de acordo com essas características, a aplicação de bentonita como adsorvente de metais pesados de efluentes tem-se tornado comum nas pesquisas (Niu *et al.*, 2020).

A adsorção é um dos métodos mais eficazes, e o foco principal dessa técnica é o desenvolvimento de novos sorventes. Os sorventes mais estudados e investigados são materiais à base de carbono, materiais de estrutura orgânica de metal, óxidos de nano metal e sorventes naturais. Por exemplo, Xia *et al.*, 2020, avaliaram a adsorção de íons Pb^{2+} por compósitos preparados a partir de óxidos metálicos comerciais composto por partículas de nano-carbono formadas *in situ* por reação mecânica-química, o que demonstrou excelentes resultados de adsorção (Xia *et al.*, 2020).

Outro exemplo de estudo da técnica de adsorção de metais pesados foi o trabalho realizado por Shao *et al.*, 2020. Nesse trabalho, os autores avaliaram a conversão de íons de metais pesados em fotocatalisadores por adsorção química pelo hidrato de silicato de cálcio derivado de escória de aço. A Figura 3.3 mostra uma estratégia simples de conversão de íons de metais pesados em fotocatalisador por meio da adsorção química pelo hidrato de silicato de cálcio, que foi imediatamente implementado na fotodegradação *in situ* de poluentes. O hidrato de silicato de cálcio derivado de escória de aço foi obtido ativando quimicamente os resíduos sólidos de escória de aço. Tratou-se de uma metodologia verde e limpa para gerenciar a escória de aço que causaria impactos negativos ao meio ambiente (Shao *et al.*, 2020).



Figura 3.3. Processo esquemático da conversão de íons de metais pesados em fotocatalisadores por adsorção química pelo hidrato de silicato de cálcio derivado de escória de aço (Adaptada de Shao *et al.*, 2020).

O processo de adsorção apresenta características de simples operação, excelentes resultados de tratamento, baixo valor de adsorventes e nenhuma produção de poluição secundária. Portanto, trata-se de uma técnica amplamente aplicada na remoção de íons de metais pesados de efluentes. Esse processo permite o uso de diversos tipos de adsorventes,

alguns com estruturas tridimensionais e polifuncionais, o que os torna materiais adequados para o tratamento de efluentes com íons de metais pesados. O hidrogel, por exemplo, foi aplicado por Jiang *et al.*, 2019 como adsorvente em que o mesmo foi sintetizado pelo método assistido por ultrassom, em que se utilizou glucano e quitosana como matérias-primas. Esse adsorvente apresentou características promissoras de adsorção de íons de metais pesados como Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} (Jiang *et al.*, 2019).

A técnica de adsorção é eficaz e econômica, por isso é considerado um tratamento alternativo melhor na remoção de íons metálicos. Por exemplo, Saranya *et al.*, 2017 aplicaram o método de adsorção na remoção de íons Pb(II) usando misturas ternárias de nanoquitosana/poliuretano/polipropileno glicol como adsorvente no processo. O estudo desses autores demonstrou que a mistura ternária utilizada como adsorvente foi capaz de remover os íons de chumbo de soluções aquosas e que essa adsorção depende de variáveis como dosagem do adsorvente, concentração inicial de íons metálicos e pH inicial (Saranya *et al.*, 2017).

Uma abordagem do processo de adsorção que ganhou destaque nas pesquisas é o uso de bio-adsorventes, denominado o novo processo de bio-adsorção. Esse processo é considerado uma técnica já consolidada de remoção de metais pesados pela elevada capacidade de bio-adsorção, baixo custo e excelente desempenho no tratamento de efluentes (Lu *et al.*, 2020).

3.4.1 – Bio-adsorção

Nos últimos anos o uso de bio-adsorventes no processo de adsorção de poluentes como metais pesados ganhou destaque nas pesquisas de biorremediação. Fatores como ampla distribuição, baixa toxicidade, estabilidade química e biodegradabilidade tornam os bio-adsorventes excelentes matrizes biológicas naturais que atuam como materiais transportadores. A Figura 3.4 mostra as proporções aproximadas relatadas de tipos de adsorventes que são mais aplicados na adsorção, sendo que os biossorventes são os adsorventes mais comuns aplicados (aproximadamente 58% dos estudos) (Zhu *et al.*, 2019).

O processo de bio-adsorção surgiu como uma alternativa econômica e eficiente para o tratamento de água e efluentes. A bio-adsorção é um processo físico-químico que envolve a remoção de vários contaminantes, como metais pesados da solução por materiais biológicos. Diferentes tipos de microrganismos, como bactérias, algas e leveduras, apresentam capacidade

de remover metais pesados e outros poluentes de soluções aquosas. Esses microrganismos interagem com os íons metálicos presentes na solução, o que torna o emprego de biomassa microbiana no tratamento de remoção de metais de efluentes uma perspectiva sugerida por muitas pesquisas que lidam com interações metal-bactérias, por exemplo (Sahmoune, 2018).

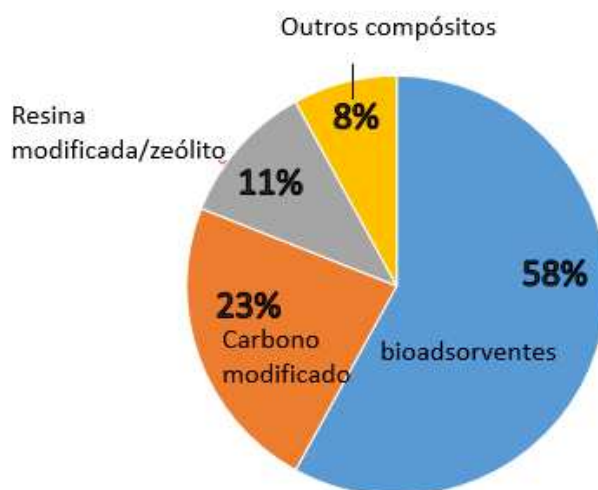


Figura 3.4 .Estatísticas para as espécies de adsorventes de acordo com a literatura (Adaptado de Zhu *et al.*, 2019).

O uso de microrganismos no tratamento de ambientes contaminados se tornou comum, o que inclui a bio-adsorção e biodegradação. No processo de biorremediação, os microrganismos podem desempenhar a função de bio-adsorvente que acomoda os poluentes e também de biorreator que degrada os mesmos. O uso de materiais biológicos como bactérias, fungos e algas é amplamente aplicado no processo de bio-adsorção de metais pesados, corantes e pesticidas. Como exemplo de aplicação de bio-adsorventes, tem-se o trabalho desenvolvido por Xu *et al.*, 2013 que investigaram a biodegradação, bio-adsorção e adsorção de hidrocarbonetos de petróleo por um consórcio microbiano, o que resultou elevada atividade biodegradante (Xu *et al.*, 2013).

Por exemplo, células de fungos apresentam capacidade de remover íons de metais pesados. Uma pesquisa realizada por Jianlong *et al.*, 2001, investigou a remoção de Pb de solução aquosa em que utilizou a biomassa residual de *Aspergillus niger* e concluíram que o uso de biomassa fúngica com um potencial bioadsorvente depende não apenas da capacidade de bio-adsorção, mas também de como a biomassa pode ser regenerada e reutilizada. Além

disso, os resultados da pesquisa destacaram que a *A. niger* é um potencial bio-adsorvente para a remoção de Pb de solução aquosa (Jianlong *et al.*, 2001).

No trabalho realizado por Xu *et al.*, 2017, foi investigado a bio-adsorção e bioestabilização de Cádmio (Cd) pela bactéria *Enterobacter cloacae TU* em plantas de tabaco. Esse microrganismo demonstrou uma capacidade máxima de adsorção de 67 mg/g de Cd. Além disso, conteúdos de Cd nas plantas de tabaco que foram cultivadas no solo tratado por *E.cloacae TU* foram significativamente menores do que nos cultivados em solo não tratado, o que indica que a aplicação da bactéria *E.cloacae TU* é atraente para o biorremediação de solo contaminado com Cd (Xu *et al.*, 2017).

Recentemente, diversas abordagens que envolvem o estudo de desenvolvimento de materiais biológicos com elevada capacidade de ligação de metal e alta seletividade ganharam destaque em pesquisas de remoção de metais. A celulose, por exemplo, que é abundante e renovável, representa um adsorvente biológico atraente devidos as suas características de fácil modificação química, estabilidade química e hidrofiliabilidade para reduzir a incrustação biológica. Mais especificamente, a nanocelulose é um adsorvente particularmente eficiente, uma vez que a nanodimensão em tamanho desse composto permite o aumento significativo das áreas específicas associadas aos locais de sorção e redução da distância de difusão intrapartícula, o que resulta em uma rápida cinética (Hong *et al.*, 2018).

Entretanto, o uso de alguns bio-adsorventes como, por exemplo, a própria nanocelulose apresenta alguns desafios na aplicação de processos de tratamento de efluentes e purificação de água, entre eles estão a formação de aglomerados e dificuldades de separação. Para sobrepor a esses problemas de aglomeração e separação, tem-se a incorporação de bio-adsorventes em uma matriz polimérica que permite a interação livre do adsorvente com os poluentes, o que facilita a separação desses contaminantes. Essa matriz polimérica deve apresentar alta resistência mecânica, estabilidade em diferentes condições ambientais e uma estrutura porosa com grande área superficial. Um material que se destacou como matriz polimérica ao atender os requisitos foi a espuma de poliuretano que permite a imobilização de vários adsorventes, como o carvão ativado, biomassa, entre outros (Hong *et al.*, 2018).

3.4.1.1 – Matriz polimérica de poliuretano

Nas atuais pesquisas de biorremediação, os microrganismos imobilizados receberam crescente atenção no campo do tratamento de efluentes devido às vantagens como alta estabilidade operacional, facilidade de uso em reatores contínuos e alta densidade celular. Vários estudos investigaram polímero-gel como material de suporte para a imobilização de bio-adsorventes microbianos. Porém, a mecânica e a estabilidade desses géis são problemáticas devido à sua solubilidade em água, o que limita seu uso em aplicações de industrialização em larga escala. Assim, a espuma de poliuretano (PU) tem sido amplamente utilizada como matriz polimérica para imobilização de vários microrganismos devido às suas características de elevada resistência mecânica, resistência a solventes orgânicos e ataque microbiano (Zhou *et al.*, 2009).

O poliuretano é um polímero importante que possui boa biocompatibilidade e citotoxicidade quando comparado a outros materiais poliméricos, como a borracha e o plástico. Este polímero é obtido pela reação de um isocianato e um polioliol, além demais aditivos utilizados para ajustar as características do produto final. Propriedades como a biodegradação, por exemplo, pode ser alterada através da modificação de materiais, que pode incluir compostos biológicos, sintéticos e inorgânicos, como colágeno, amido, óleo vegetal, alginato, nanopartículas de lignina e sílica e quitosana (Quin and Wang, 2019).

Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Hussein & Abu-Zahra, 2016, um material nanocompósito modificado a granel (adsorvente) foi desenvolvido e a partir de nanopartículas de óxidos de ferro impregnadas em espumas de poliuretano de célula aberta com o objetivo de explorar as vantagens inerentes às estruturas e flexibilidade porosas de espuma de poliuretano. Esse sistema de adsorção foi utilizado para a remoção de arsênio e demonstrou ser uma técnica com elevada capacidade de remoção a baixo custo (Hussein and Abu-Zahra, 2016).

Espumas de poliuretano são sintetizadas com outros adsorventes como o carvão ativado, zeólito e argila, o que proporciona a investigação das características de adsorção desses materiais. Diversos estudos estão dispostos na literatura em que as espumas de poliuretano são aplicadas como matriz de imobilização nos processos de adsorção. No trabalho desenvolvido por Jang *et al.*, 2008, espumas compostas de hidroxiapatita foram preparadas e a capacidade de remoção de íons Pb^{2+} foi investigada nesse material, o que demonstrou ser um sistema de adsorção eficaz do metal pesado (Jang *et al.*, 2008).

3.4.1.2 – Matriz sólida constituída por outros materiais

Além de espumas de poliuretano, diversos materiais podem ser utilizados como adsorventes e material suporte para imobilização de células. Entre os materiais aplicados nos processos de adsorção e bio-adsorção, a quitosana e a poliacrilamida apresentam baixo custo e são consideradas promissoras como materiais adsorventes. A quitosana, por exemplo, possui alto potencial em processos de remoção de íons metálicos, mas trata-se de um material que pode ser dissolvido em meio ácido, o que limita as condições de uso. Assim, trabalhos como o de Binaeian *et al.*, 2020 investigaram a aplicação de nanopartículas de TiO₂ dispersas em matriz de poliacrilamida enxertada com quitosana foram sintetizadas e utilizadas na captação do corante *Sirius yellow* K-CF em solução aquosa, o que apresentou uma remoção de 96,81% do corante (Binaeian *et al.*, 2020).

No processo de adsorção, o adsorvente utilizado, assim como a matriz sólida na bio-adsorção, afeta o desempenho do processo. Entre os materiais utilizado, os carvões ativados atraem a atenção devido à sua estrutura porosa única e elevada resistência química e mecânica. Entretanto, o carvão ativado comercial apresenta alto custo, dessa forma, pesquisas são desenvolvidas em busca de materiais de baixo custo e acessíveis para a produção de carvão ativado, por exemplo, resíduos agrícolas e industriais. Além disso, existem trabalhos do uso de nanopartículas de ferro com carvão ativado e quitosana, como o trabalho realizado por Sharififard *et al.*, 2018, que desenvolveram um novo bio-nanocompósito de quitosana/carvão ativado/ ferro natural pelo método de sonoquímica para aplicar na remoção de cádmio em processo de adsorção contínua (Sharififard *et al.*, 2018).

Outro material que se destaca como suporte na imobilização de células é o biocarvão, que é adequado para imobilizar células em crescimento no processo de remoção de íons metálicos tóxicos de um meio líquido. Por exemplo, Huang *et al.*, 2020 que avaliaram a bio-adsorção de cádmio em solução por bactérias imobilizada em biocarvão, o que apresentou uma capacidade de adsorção de íons Cd(II) de 158,77 mg/g (Huang *et al.*, 2020).

A fibra de alumina é um material que também pode ser utilizado com suporte na imobilização de células. Um exemplo do uso de fibra de alumina, tem-se o trabalho realizado por Veeravalli & Mathews (2018) em que os estudos de fermentação de ácidos graxos de cadeia curta foram conduzidos com células livres e com células imobilizadas em reatores bateladas, descontínuo alimentado e contínuos (Veeravalli & Mathews, 2018).

3.4.2 – Óxido biogênico de manganês (BioMnO_x)

Um método citado em pesquisas pela sua elevada capacidade de sorção de diversos íons disponíveis no ambiente é a produção de óxido biogênico de manganês (BioMnO_x). Os óxidos de manganês são alguns dos oxidantes mais fortes dispostos naturalmente no meio ambiente, em que participam de reações redox com diferentes espécies e compostos químicos inorgânicos e orgânicos. Microrganismos como as bactérias e os fungos catalisam a oxidação de Mn(II) que formam os minerais de óxido de Mn(III, IV), sendo que estudos demonstraram que os processos biológicos são responsáveis pela oxidação de Mn(II) no ambiente. A Figura 3.5 mostra o ciclo de Mn dos estados de oxidação encontrados na natureza, em que Mn(II) é termodinamicamente estável na ausência de O₂ e pH baixo, já a presença de O₂, Mn(III) e Mn(IV) insolúveis, são favorecidos (Tebo *et al.*, 2004).

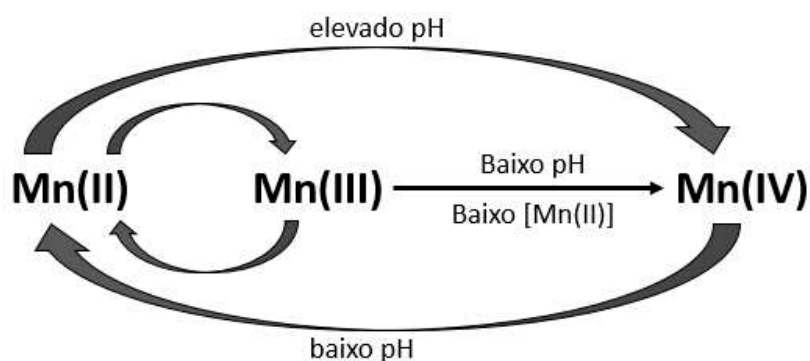


Figura 3.5. Ciclo de Mn dos estados de oxidação encontrados na natureza. (Adaptada de Tebo *et al.*, 2004)

Os mecanismos bioquímicos de oxidação de manganês envolvem oxidases multicópteras bacterianas (MCOs) que possuem a capacidade de oxidar Mn(II) (solúvel) em óxido de Mn(III) (particulado) através de transferência de elétron, sendo novamente oxidado pelos MCOs ou por reação direta com O₂ em óxido de Mn(IV). As bactérias produzem uma mistura de óxido de Mn(III) e Mn(IV) como partículas em nanoescala com propriedades promissoras de sorção e oxidação devido à elevada presença de área superficial específica (Furgal *et al.*, 2015).

O óxido de Mn em nanoescala é um excelente adsorvente ou catalisador que ganhou destaque devido à extensa área superficial específica e elevado grau de vacância catiônica em camadas, que apresenta boa capacidade de adsorção ou reatividade catalítica. Esses compostos podem ser desenvolvidos em ambientes naturais e em laboratório por microrganismos oxidantes de Mn, dentre eles *Leptothrix discophora* SS-1 e SP-6, cepas de *Pseudomonas putida* MnB1 e GB-1 e *Bacillus sp.* SG-1 (Zhou *et al.*, 2015).

Furgal *et al.*, 2015, por exemplo, investigaram o potencial de BioMnO_x na remoção de micro poluentes orgânicos (hormônios) em baixas concentrações (10µg/L). Os resultados dessa pesquisa, demonstraram que o BioMnO_x removeu apenas os hormônios esteroides, estrona e etinilestradiol, enquanto a remoção de ibuprofeno e diclofenaco com BioMnO_x não teve tanto sucesso quanto com os procedimentos off-line descritos na literatura (Furgal *et al.*, 2015).

Zhou *et al.*, 2015, também avaliaram a capacidade de adsorção do óxido biogênico de manganês, porém em metais pesados como Pb(II), Cd(II) e Zn(II) que apresentaram uma capacidade de adsorção 7-8 vezes superior à do óxido de manganês abióticos (mineral birnessita). Além disso, dentre os metais investigados, Pb(II) foi adsorvido preferencialmente e mais rápido que os demais. Foi observado também que a capacidade de adsorção dos metais pesados por BioMnO_x aumentou com o aumento do pH e a força iônica reduzida, mas que esse composto é considerado um adsorvente promissor (Zhou *et al.*, 2015).

Outro estudo de produção de BioMnO_x e aplicação na remoção de metais pesados, foi a pesquisa realizada por Wan *et al.*, 2020. Nesse estudo, um consórcio bacteriano foi aclimatado a partir de sedimento de riachos contaminados com Mn. Esse processo de obtenção do BioMnO_x e aplicação na remoção de metais, apresentou bons desempenhos em que nos sistemas de coexistência de Mn(II) e Fe(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) o consórcio bacteriano oxidante de manganês removeu 98%, 91%, 99% e 76% de Mn, respectivamente. Quanto à capacidade de adsorção, os resultados demonstraram umas capacidades de adsorção de 159,0 mg/g para Cu (II), 130,7 mg/g para Zn (II) e 123,3 mg/g para Pb (II). Assim, verificou-se que o consórcio AS e bio-MnO_x-C apresenta grande potencial no tratamento da poluição causada por metais pesados e poluentes orgânicos (Wan *et al.*, 2020).

As bactérias apresentam a capacidade de catalisar o processo de oxidação do Mn por processos diretos e indiretos. O processo indireto, a oxidação do Mn(II) ocorre com a modificação do (a) pH e/ou as condições redox do ambiente aquoso local, ou (b) liberam produtos metabólicos finais que oxidam quimicamente o Mn(II). Entretanto, apesar de haver conhecimentos a respeito das propriedades e estrutura dos minerais de óxido de Mn(IV) a partir de estudos realizados sinteticamente em laboratório usando condições extremas de pH, concentração de Mn(II) ou temperatura. As estruturas e composição de óxidos biogênicos de Mn, assim como os mecanismos de oxidação do Mn(II) pelas bactérias ainda permanecem em grande parte desconhecidos (Tebo *et al.*, 2004)

3.5 – Ramnolipídios : produção e uso associado a remoção de metais

Biossurfactantes são tensoativos produzidos biologicamente por microrganismos como fungos, leveduras e bactérias. Eles podem ser categorizados em 5 grupos (Tabela 3.3) com destaque para os ramnolipídios que possuem diversas aplicações industriais, médica e de biorremediação (Dolman *et al.*, 2019, Geetha *et al.*, 2018, Varjani *et al.*, 2021).

Tabela 3.3 - Principais classes de biossurfactantes e microrganismos envolvidos.

Tipo de biossurfactante	Microrganismo
Glicolipídios	
-ramnolipídios	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
-soforolipídios	<i>Torulopsis bombicola, T. apícola</i>
-trehalolipídios	<i>Rhodococcus erythropolis, Mycobacterium sp.</i>
Lipopeptídios e lipoproteínas	
-peptídio-lipídio	<i>Bacillus licheniformis</i>
-visosina	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
-serrawetina	<i>Serratia marcescens</i>
-surfactina	<i>Bacillus subtilis</i>
-subtilisina	<i>Bacillus subtilis</i>
-gramicidina	<i>Bacillus brevis</i>
-polimixina	<i>Bacillus polymyxa</i>
Ácidos graxos, lipídios neutros e fosfolipídios	
-ácidos graxos	<i>Corynebacterium lepus</i>
-Lipídios neutros	<i>Nocardia erythropolis</i>
-fosfolipídios	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>
Surfactantes poliméricos	
-emulsan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
-biodispersan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
-liposan	<i>Candida lipolytica</i>
-caboidrato-lipídio-proteína	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
-manana-lipídio-proteína	<i>Candida tropicalis</i>
Surfactantes particulados	
-vesículas	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
-células	Diversas bactérias

Adaptado de (DESAI & BANAT, 1997; Geetha *et al.*, 2018)

Os biossurfactantes mais comuns são os glicolípídeos constituídos por sacarídeos (mono, di, tri ou tetra) de glicose, ramnose, monose ou galctose que são ligados a ácidos alifáticos e podem ser classificados de acordo com sua origem microbiana, peso molecular ou modo de ação. A cabeça hidrofílica geralmente é constituída por um peptídeo, aminoácido, monossacarídeo, dissacarídeo ou polissacarídeo, enquanto a cauda hidrofóbica é geralmente um ácido graxo linear, ramificado, saturado, insaturado ou hidroxilado. Os ramnolípídios, por exemplo, são glicolípídios aniônicos de baixo peso molecular formados por unidades de ácidos β - hidroxialcanóicos e resíduos ramnose (Saravanan & Vijayakuma, 2015, Shekhar *et al.*, 2014, Bognolo, 1999, Varjani *et al.*, 2021).

Os biossurfactantes são biomoléculas que apresentam superfície ativa aplicadas nos diversos setores industriais devido às suas propriedades versáteis. Da mesma forma que os surfactantes comerciais, eles possuem a capacidade de se auto-montar e formar micelas conforme a Figura 3.6. Propriedades de redução da tensão superficial e tensão interfacial tornam os biossurfactantes, biomoléculas altamente vantajosas no uso comercial, com destaque para os ramnolípídios que apresentam grande superfície e atividades biológicas e apresentam a capacidade de reduzir a tensão interfacial, sendo explorada em uma série de aplicações tecnológicas como na indústria de óleo e gás. Além disso, ao comparar os biossurfactantes com os surfactantes sintetizados quimicamente, é notável que as biomoléculas com superfície ativa são mais eficazes, uma vez que, reduzem ainda mais a tensão superficial e o valor da concentração micelar crítica (CMC), além de apresentarem biodegradabilidade (Drakontis & Amin, 2020, Cameotra & Makkar, 2004, Varjani *et al.*, 2021, Dobler *et al.*, 2020).

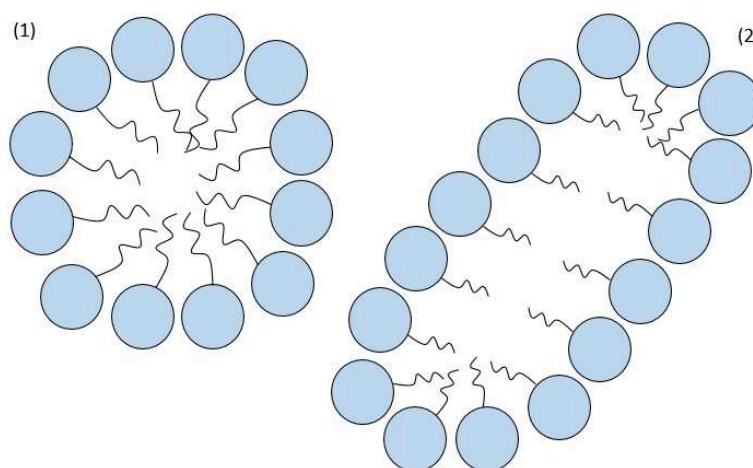


Figura 3.6. Estrutura micelar esférica (1); Estrutura micelar em forma de bastonete. (Adaptado de Drakontis and Amin, 2020).

Apesar de existirem diversos biossurfactantes disponíveis para as mais variadas aplicações comerciais, a Tabela 3.4 abaixo resume os tipos mais utilizados industrialmente e suas principais origens microbianas. Na medicina, por exemplo, há relatos que essas biomoléculas tensoativas apresentam atividade antimicrobiana e antiviral, enquanto que nas indústrias alimentícias podem ser utilizados na formulação de produtos devido às características de redução da tensão superficial e estabilidade de emulsões. Nas indústrias petroleiras, os biossurfactantes são utilizados em diversas atividades como: extração do petróleo bruto, aprimoramento do transporte de petróleo bruto através dos oleodutos, na limpeza de tanques de armazenamento de óleo, no tratamento de resíduos de óleo e como agentes anticorrosivos (Santos *et al.*, 2016, De Almeida *et al.*, 2016).

Tabela 3.4 - Tipos mais comuns de biossurfactantes e suas aplicações

Biossurfactante	Principal Origem	Principais aplicações
Ramnolipídios	<i>Pseudomonas</i>	Medicina e produtos
Soforolipídios	<i>Candida</i>	farmacêuticos, alimentos,
Surfactina	<i>Bacillus subtilis</i>	agricultura e biorremediação, detergentes, petróleo, cuidados pessoais e cosméticos.

(Adaptado de Drakontis and Amin, 2020)

As moléculas de surfactantes quando estão presentes em determinado meio, provocam alterações microbianas, sendo uma delas a degradação de compostos. Os ramnolipídios produzidos principalmente pelas *Pseudomonas aeruginosa*, por exemplo, possuem a capacidade de aumentar a solubilidade de hidrocarbonetos, o que os tornam capazes de promover o processo de biodegradação de compostos tóxicos (Drakontis and Amin, 2020).

O uso de biossurfactantes em processos de biorremediação surgiu, nos últimos anos, como uma alternativa para se sobrepor as limitações de tempo, custo e geração de resíduos apresentadas por outros tratamentos. Essas biomoléculas, são capazes de melhorar a solubilidade de compostos hidrofóbicos, o que permite a dessorção e solubiliza hidrocarbonetos, facilitando a assimilação desses compostos pelas células microbianas (Santos *et al.*, 2016).

Os biossurfactantes são capazes de impulsionar a remoção de hidrocarbonetos por meio dos processos de biodegradação, mobilização ou emulsificação. O processo de solubilização, depende da capacidade do surfactante de aumentar a solubilidade dos compostos

hidrofóbicos na fase aquosa. Essa capacidade de aumentar a solubilidade, ocorre acima da CMC devido à partição do hidrocarboneto na porção hidrofóbica das micelas, ou seja, depende totalmente da concentração de surfactante no meio (Pacwa-Plociniczak *et al.*, 2011).

Estudos demonstram que o ramnolipídios como um excelente substituto para os surfactantes constituídos de petróleo na recuperação aprimorada de óleo e na lavagem de solo contaminado. Por exemplo, o uso de biossurfactantes no processo de biodegradação de hidrocarbonetos derivados de óleo pode ocorrer através de dois mecanismos. O primeiro mecanismo ocorre o aumento na biodisponibilidade do substrato hidrofóbico para os microrganismos, o que gera a redução da tensão superficial do meio em que a bactéria está envolvida, assim como a redução da tensão interfacial entre a parede celular e as moléculas de hidrocarbonetos. O segundo, ocorre a interação entre as moléculas de biossurfactante e a superfície celular, o que provoca alterações na membrana, facilitando adesão de hidrocarbonetos e causando a redução do índice de lipopolissacarídeos da parede celular sem danificar a membrana. Dessa forma, as moléculas de biossurfactante bloqueiam a formação de pontes de hidrogênio, possibilitando o surgimento de rearranjos moleculares e reduzindo a tensão superficial do líquido, o que, como consequência, aumenta a área superficial, promove a biodisponibilidade e biodegradabilidade, conforme mostra a Figura 3.7 (Franzetti *et al.*, 2009, Santos *et al.*, 2016, Dobler *et al.*, 2020).

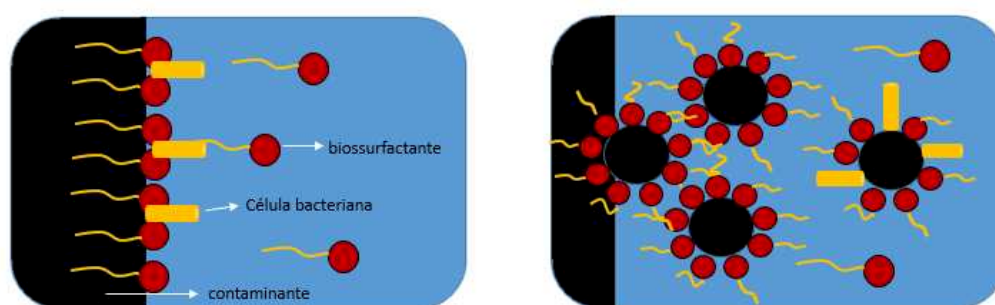


Figura 3.7. Ilustração da ação das moléculas de biossurfactantes no petróleo.
(Adaptada de Santos *et al.*, 2016).

Diferentes biossurfactantes são utilizados em pesquisas que abordam a descontaminação de ambientes poluídos por hidrocarbonetos e seus derivados. Entretanto, os ramnolipídios (Figura 3.8) se destacaram nos últimos anos em processos de biorremediação. Ramnolipídios podem ser classificados estruturalmente com relação ao número do grupo ramnose (i) monoramnolipídio e (ii) diramnolipídio, sendo que o crescimento e as condições

ambientais influenciam a produção de ramnolipídios que podem levar ramnolipídios com diferentes graus de insaturação, grau de ramificação e comprimento de cadeia para ácidos graxos. Eles apresentam característica como biodegradabilidade, baixa toxicidade, podem ser obtidos a partir de fontes renováveis e pesquisas indicam que são tão bons ou melhores que surfactantes sintéticos (Tween 80 e Triton X-100) em tratamentos de ambientes contaminados por compostos orgânicos hidrofóbicos (Zeng *et al.*, 2018, Dobler *et al.*, 2018).

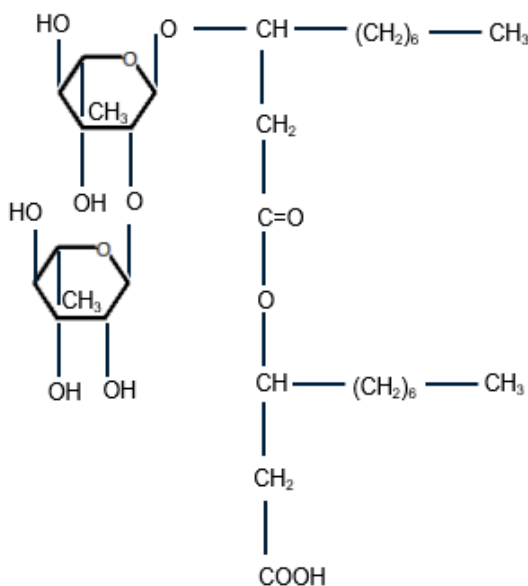


Figura 3.8. Estrutura química do ramnolipídio. (Adaptada de Santos *et al.*, 2016).

Os ramnolipídios são biossurfactantes promissores no tratamento de ambientes contaminados, em que atuam na remoção de compostos tóxicos como metais e metaloides, além de hidrocarbonetos. Produzidos por bactérias como *Pseudomonas aeruginosa*, os ramnolipídios são grupos de glicolipídios que podem funcionar como biossurfactantes anfifílicos, ou seja, que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas (Yang *et al.*, 2020).

Por exemplo, na pesquisa realizada por Ferreira *et al.*, 2019, a remoção de Mn(II) foi investigada pelo método de membrana líquida de emulsão. Nesse processo, o emulsificante na obtenção da membrana líquida de emulsão foi o ramnolipídio produzido pela *Pseudomonas aeruginosa* produzido. Na técnica houve a produção *in loco* do biossurfactante a partir do glicerol como fonte de carbono, em seguida adicionados os compostos constituintes da membrana (H₂SO₄, querosene, D₂EHPA, NaCl e EDTA) sob agitação a 1750 rpm seguido do contato da membrana produzida com a solução sintética contendo íons Mn(II) para o processo de remoção desse contaminante conforme mostra a Figura 3.9. Os resultados do trabalho, demonstraram uma remoção de aproximadamente 77% nas condições otimizadas. Entretanto,

o processo de remoção de metais pesados por membrana líquida de emulsão apresenta instabilidade da membrana líquida na aplicabilidade desse tratamento (Ferreira *et al.*, 2019).

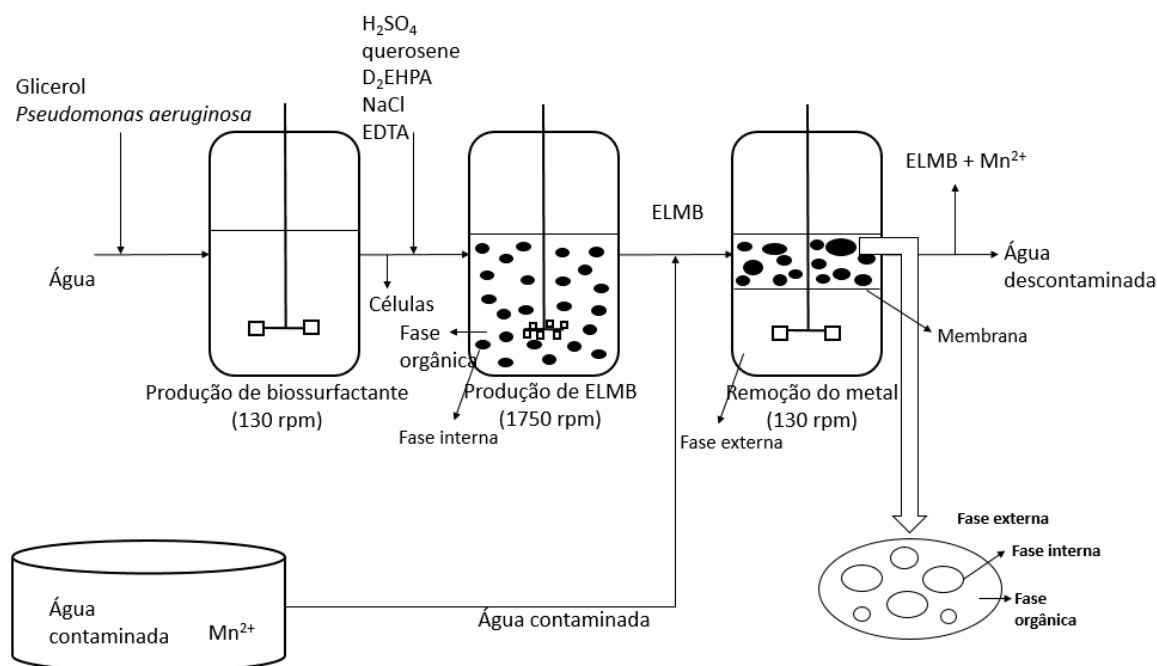


Figura 3.9. Processo esquemático da produção de membrana líquida de emulsão de biossurfactante para o tratamento de água contaminada por íons $Mn(II)$. (Adaptado de Ferreira *et al.*, 2019)

Estudos realizados por Shami *et al.*, 2019, por exemplo, investigaram o uso de ramnolipídios para ativar resíduos de carvão como adsorvente eficiente para a remoção de metais pesados como Cd, Cu, Zn e Pb de soluções aquosas. Os resultados obtidos pelos autores nessa pesquisa, demonstraram que os resíduos de carvão ativado por ramnolipídios podem ser considerados como um adsorvente eficiente, de baixo custo e facilmente disponível para o tratamento de ambientes aquáticos contaminados por metais tóxicos (Shami *et al.*, 2019).

El Zeftawy *et al.*, 2011 investigaram o uso de ramnolipídios na remoção de metais pesados de águas residuais por ultrafiltração micelar aprimorada (MEUF). Nesse estudo, o biossurfactante do tipo ramnolipídio foi utilizado no processo de ultrafiltração micelar aprimorada (MEUF) de metais pesados como cobre, zinco, níquel, chumbo e cádmio. Esse processo de ultrafiltração micelar aprimorada com ramnolipídio foi aplicado no tratamento de seis amostras de efluentes de indústrias de refino de metal e as concentrações de metais pesados resultantes nos permeados foram significativamente reduzidas (El Zeftawy *et al.*, 2011).

4 - MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – Microrganismos

Para o processo fermentativo e produção do bio-adsorvente foi utilizada bactéria *Pseudomonas aeruginosa*. A cepa utilizada de *Pseudomonas aeruginosa* foi a ATCC 10145 adquirida da Coleção de Culturas Tropicais da Fundação André Tosello, em Campinas-SP.

4.2 – Meios de cultura

4.2.1 – Meio de cultura para a manutenção das cepas

A manutenção da cepa foi realizada em tubos ensaios inclinados contendo no interior meio gelose nutriente, o qual possui composição descrita na Tabela. 4.1, sendo que em um período de quinze dias, as culturas eram repicadas para um novo tubo contendo o meio gelose nutriente. Os tubos contendo as culturas da bactéria eram mantidos durante 48 horas em um recipiente isolado termicamente à temperatura de aproximadamente 25 ± 3 °C. Em seguida, esses tubos eram colocados para refrigeração à temperatura de $7^\circ \pm 1$ °C para que houvesse a redução do metabolismo do microrganismo para o uso futuro. Além disso, a análise de pureza dos cultivos durante a manutenção da cultura foi realizada pelo método de Gram, de acordo com PENHA *et al.* (1989).

Tabela 4.1- Composição do meio de cultura de manutenção da *Pseudomonas aeruginosa*.

Componentes	Concentração (g/L)
Sacarose	20,0
Extrato de carne	3,0
Peptona de carne bacteriológica	5,0
Ágar bacteriológico	20,0

Esterilização a 121°C/20min a 1 atm.

4.2.2 – Meio de cultura para o crescimento do microrganismo

O meio fermentativo para o crescimento da cultura bacteriana de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145 utilizado se encontra descrito na Tabela 4.2. Essa etapa de crescimento, foi realizada em reatores cônicos com capacidade de 250 mL e volume útil de 100 mL durante o período de 48 horas a temperatura de 25 ± 3 °C.

Tabela 4.2- Composição do meio de cultura para o crescimento do microrganismo.

Componentes	Concentração (g/L)
Glicose	20,0
Extrato de levedura	11,0
NH_4NO_3	5,7
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2
Na_2HPO_4	7,0
KH_2PO_4	3,0

4.2.3– Meio utilizado no processo de fermentação

Para o processo fermentativo da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na produção dos adsorventes e biossurfactante, foi utilizado o meio proposto por Siva *et al.* (2010), em que o glicerol foi utilizado como substrato na concentração de 30 g/L (condição ótima de caracterização de produção de biossurfactante) conforme mostra a Tabela 4.3. Na produção de BioMnO_x, foram utilizados reatores cônicos de 250 mL com volume útil de 100 mL colocados em um *Shaker* CERTOMAT MO a 130 rpm durante os períodos avaliados nos testes descritos no item 4.3. Esse meio também foi utilizado na produção do bio-adsorvente no processo de imobilização das células na matriz sólida, circulado no reator 1 com volume útil de 2 L (Figura 4.2) durante 48 h.

Tabela 4.3 - Composição para o meio fermentativo para produção do bio-adsorvente e biossurfactante.

Componentes	Concentração (g/L)
Glicerol	30,0
$NaNO_3$	6,0
KH_2PO_4	1,0
K_2HPO_4	1,0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,02
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,05

4.3 – Avaliação da produção de nanopartículas biogênicas de óxido de manganês BioMnO_x

Para avaliar a produção de biomassa e partículas de BioMnO_x, 20 mL do meio de crescimento contendo 1 g/L de biomassa conforme descrito no trabalho de Ferreira, L. C., 2017 e com composição conforme o item 4.2.2 foi utilizado para inocular 80 mL do meio fermentativo descrito no item 4.2.3 contendo íons de Mn(II) nas concentrações dos ensaios descritos na Tabela 4.4 em reatores cônicos (Erlenmeyer) de 250 mL com volume útil de 100 mL sob agitação de 130 rpm no *Shaker* CERTOMAT MO. Os períodos de fermentação para a avaliação da produção de biomassa e partículas de BioMnO_x foram de 72 e 168 horas.

Tabela 4.4 - Composição dos ensaios realizados para a produção de BioMnO_x.

Ensaio	Mn(II) (mg/L)	Tempo (horas)
1	20	72
2	20	168
3	40	72
4	40	168
5	60	72
6	60	168

4.3.1 – Avaliação da biomassa e partículas de manganês

Para investigar a produção de biomassa e partículas de BioMnO_x, foi feita a análise de biomassa. Essa análise, foi avaliada pelo método gravimétrico, em que o meio fermentado contendo íons Mn(II) foi centrifugado a 8000 rpm por 20 minutos na centrífuga Bekman Coulter J-25, retirado o corpo de fundo, colocado na estufa à 90 ± 5 °C, por 24 horas, seguida de pesagem até o peso constante.

4.3.2 – Avaliação da remoção de metais a partir da investigação de produção de BioMnO_x

A remoção dos metais cobalto (Co), zinco (Zn) e manganês (Mn) foi avaliada a partir da investigação da produção de BioMnO_x em que 20 mL do meio de crescimento contendo 1 g/L de biomassa conforme descrito no trabalho de Ferreira, L. C., 2017 descrito do item 4.2.2 foi utilizado para inocular 80 mL do meio fermentativo descrito no item 4.2.3 contendo íons de Mn(II). Os tempos de fermentação avaliados foram de 48 e 72 horas e a fermentação ocorreu

em erlenmeyers de 250 mL sob agitação de 130 rpm no *Shaker* CERTOMAT MO na adição de 10 mg/L de íons Mn(II), 20 mg/L e ausência de íons Mn(II) (branco). Após o processo fermentativo, o meio de fermentação foi centrifugado a 8000 rpm por 20 minutos na centrífuga Bekman Coulter J-25 e retirado o corpo de fundo composto por células bacterianas e resíduos de manganês. Dessa forma, a solução metálica de cada metal de estudo com concentração inicial de 100 mg/L obtida a partir de seus sais (CoCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi colocada em contato por 12 e 24 horas com as células bacteriana e resíduos de manganês obtidos como corpo de fundo a partir do meio fermentativo conforme mostra a Figura 4.1 sob agitação em *Shaker* CERTOMAT MO a 130 rpm. Após o tempo de contato, foram retiradas alíquotas de 1mL do sobrenadante e a concentração residual de íons metálicos foi determinada utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (SHIMADZU, modelo AA-7000) equipado com uma lâmpada de correção de fundo de deutério e uma chama de ar-acetileno e a remoção calculada pela Equação (1).

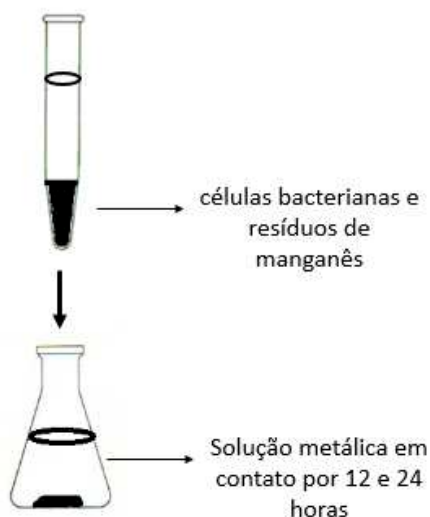


Figura 4.1. Esquema ilustrativo da avaliação de remoção dos metais a partir da produção da investigação da produção de BioMnOx e do branco.

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100, \quad (1)$$

Onde C_i corresponde a concentração inicial dos íons metálicos de Mn em mg/L e C_f , a concentração final dos íons

4.4 – Produção do bio-adsorvente

Nesse processo, 200 mL do meio de crescimento descrito do item 4.2.2 foi utilizado para inocular 1800 mL do meio fermentativo descrito no item 4.2.3. O bio-adsorvente foi produzido a partir da circulação do meio fermentativo contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* por uma bomba submersa SB 1000C com vazão de 0,12 L/h em um reator com capacidade de 5,9 L e volume útil de 2,0 L. Essa circulação ocorreu do tanque de fermentação em direção a reatores com capacidade de 0,64 L contendo a matriz sólida no interior conforme mostra a Figura 4.2. Essa circulação ocorreu por um período de 48 h para se obter o bio-adsorvente e para que houvesse a imobilização das células bacterianas como mostra a Figura 4.3.

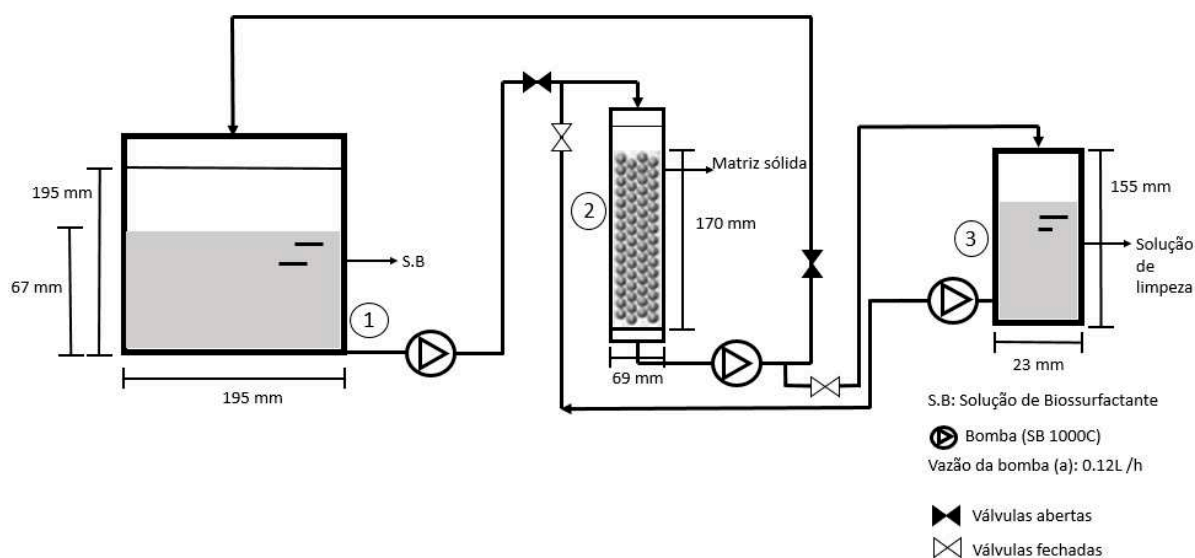


Figura 4.2. Esquema da produção do bio-adsorvente a partir da circulação da solução de biossurfactante (S. B) do reator 1 para o reator 2 contendo a matriz sólida. As condições nos reatores foram $T_1 = 37^\circ\text{C}$; $\text{pH}_1 = 6.0 \pm 0.3$; $T_2 = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH}_2 = 6.0 \pm 0.5$.



Figura 4.3. Reator contendo o bio-adsorvente de espumas de poliuretano produzido (Foto tirada pela autora).

4.4.1 – Matriz sólida

Os materiais utilizados como matriz sólida neste trabalho foram espumas de poliuretano e fibra cerâmica. No processo de produção do bio-adsorvente, a espuma de poliuretano utilizada possuía densidade de 20 kg/m³, 0.6 mm de borda e diâmetro médio de 281,89 µm. A fibra cerâmica utilizada que apresenta densidade de 64 kg/m³ e foi cortada em partículas com aproximadamente 0,6 mm de borda, próximas ao tamanho das partículas das espumas de poliuretano.

4.4.2 – Incorporação do amido de milho na matriz sólida para produção de bio-adsorvente

No processo de obtenção do bio-adsorvente, foram testadas duas matrizes sólidas: poliuretano e fibra cerâmica. Nas matrizes sólidas de poliuretano e fibra cerâmica, incorporou-se amido de milho nas concentrações descritas na tabela 4.5, uma vez que esse composto pode ser considerado uma matéria-prima que apresenta nutrientes que possibilitam o crescimento e metabolismo microbiano, além de ser usado como fonte de carbono em processos biológicos de remoção de compostos (Luo *et al.*, 2018, Wang *et al.*, 2016). As soluções de amido nas concentrações descritas na Tabela 4.5 foram preparadas com água destilada e submetidas a aquecimento de aproximadamente 100 °C em um agitador magnético com aquecimento (IKA C-MAG HS7) para consistência, seguida da adição das partículas de espumas de poliuretano e fibra cerâmica. Posteriormente, essas partículas incorporadas no amido de milho foram colocadas na estufa a temperatura de 37°C para que houvesse a secagem e fossem adicionadas no reator para o processo de bio-adsorção.

Tabela 4.5 - Concentrações de amido de milho investigadas na produção de bio-adsorvente

Fibra cerâmica	Espuma de poliuretano
1%	-
2%	2%
12%	12%
Branco (0%)	Branco (0%)

4.4.3 – Caracterização do bio-adsorvente

A morfologia da superfície e composição elementar das amostras da matriz polimérica de poliuretano foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o microscópio (Carl Zeiss, model EVO MA 10) no qual foi também caracterizada a presença de Mn(II) por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Antes da análise, as amostras foram previamente liofilizadas (Liotop L 101) por 24h para a retirada da água presente nas estruturas da matriz polimérica. A caracterização foi realizada nas amostras de poliuretano puro (antes da circulação da solução de biossurfactante), após a circulação de solução de biossurfactante contendo as células bacterianas e depois da recirculação da solução de Mn(II) no bio-adsorvente obtido.

Além da morfologia, foi analisada a estrutura química das amostras de espumas de poliuretano por espectroscopia Transformada de Fourier infravermelho (FT-IR-PerkinElmer). Os espectros cobriram a largura de varredura de 4000-500 cm^{-1} , com 16 varreduras por experiência e resolução de 4 cm^{-1} .

4.5 – **Processo de bio-adsorção**

A capacidade de adsorção de bio-adsorvente de poliuretano e fibra cerâmica foi avaliada em processo batelada com a utilização de 1g de adsorvente em coluna de leito fixo. A solução contendo íons Mn(II) com concentrações variáveis de 25-400 mg/L e vazão de 0,3 mL/min foi recirculada pelo leito fixo de bio-adsorvente utilizando uma bomba peristáltica (Masterflex L/S-Model 77201-60).

4.5.1 – Remoção dos íons de Mn

Os ensaios de avaliação do tempo de saturação como o bio-adsorvente de poliuretano foram realizados com a passagem da solução de Mn^{2+} de 100 mg/L preparada utilizando sulfato de manganês heptahidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) pela matriz de bio-adsorvente. Nestes ensaios, a concentração residual de íons Mn(II) foi determinada utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (SHIMADZU, modelo AA-7000) equipado com uma lâmpada de correção de fundo de deutério e uma chama de ar-acetileno. Trata-se de uma metodologia muito utilizada

em trabalhos que envolvam análises de metais pesados (Araújo *et al.*, 2014, Alvarez-Bastida *et al.*, 2018). Alíquotas de 1 mL de íons Mn^{2+} diluídos foram usados para calcular a concentração de íons Mn. A remoção de íons Mn^{2+} foi calculada pela Equação (1), como mostra:

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100, \quad (1)$$

Em que C_i corresponde a concentração inicial dos íons metálicos de Mn em mg/L e C_f , a concentração final dos íons.

4.5.2 – Capacidade de adsorção

Os ensaios que avaliaram a capacidade de adsorção dos diferentes materiais como matriz sólida em concentrações distintas de amido de milho foram realizados com a recirculação de 40 mL de uma solução de 25 mg/L de íons Mn(II) durante 120 min. Após essa avaliação, houve a realização de ensaios que avaliaram a capacidade de adsorção (q_e) do bio-adsorvente composto por espumas de poliuretanos em função do tempo de contato, que foram realizados com a recirculação de 40 mL de uma solução de 100 mg/L de Mn(II) durante 100 min. A capacidade de adsorção (q_e) foi calculada pela equação (2), como segue:

$$q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_i - C_f)}{w} \times V \quad (2)$$

Sendo q_e , w , V , C_0 , C_f correspondem a capacidade de adsorção (mg/g), a massa de adsorvente usado na adsorção (g), o volume da solução aquosa (mL), as concentrações inicial e final de adsorbato (Mn(II)) em solução aquosa (mg/L), respectivamente.

4.5.3 – Capacidade de adsorção em função da concentração de adsorbato

Os ensaios da capacidade de adsorção em função da concentração de adsorbato (25,50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg/L) foram realizados também com recirculação de 40 mL da solução de Mn (II) durante 240 min. A capacidade de adsorção (q_e) para cada concentração de adsorbato foi calculada conforme a equação (2).

4.6 – Regeneração do bio-adsorvente

A matriz sólida utilizada na produção do bio-adsorvente foi reutilizada após uma etapa de bio-adsorção em que o material sólido foi submetido ao processo de regeneração que consistiu de três etapas. Na primeira etapa, para cada 1 g de espuma de poliuretano foi feita a circulação de 40 mL de água para a lavagem durante 1 h por uma bomba peristáltica Masterflex L/S (Model 77201-60). Na segunda etapa, a matriz sólida foi colocada sob de 2 h de circulação de 40 mL de hipoclorito de sódio (NaClO) a 1.25 % m/m de cloro ativo seguida da etapa de remoção do resíduo do NaClO por lavagem com a circulação de 40 mL de água durante 1 h. A Figura 4.4 descreve o processo de regeneração da matriz sólida em que as válvulas de produção do bio-adsorvente foram fechadas e as de lavagem foram abertas.

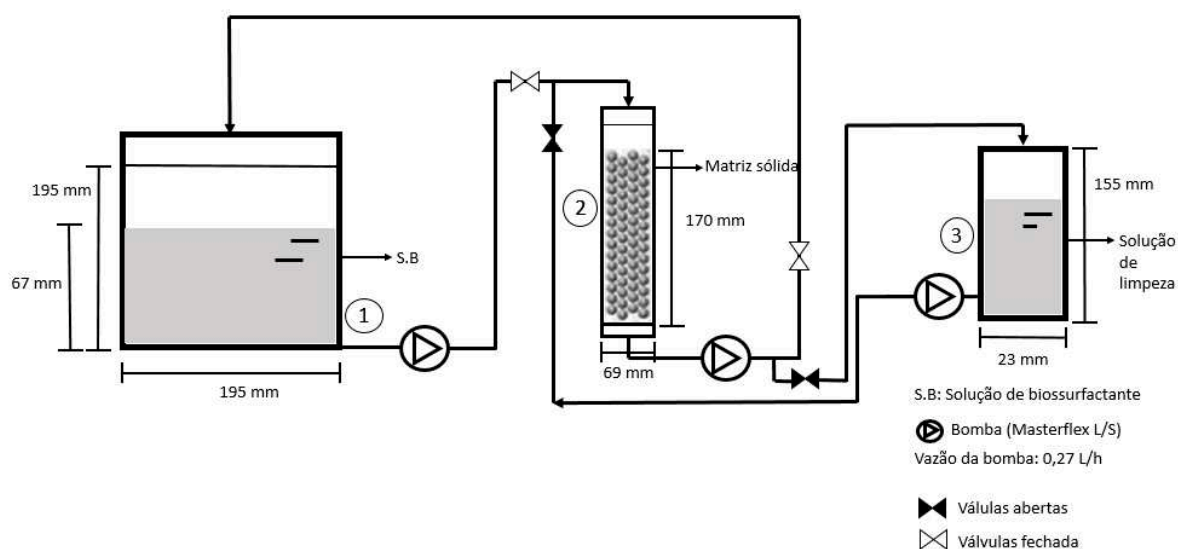


Figura 4.4. Esquema da regeneração do bio-adsorvente a partir da circulação da solução de limpeza (água /NaClO) no recipiente 3 com vazão de 0,72 L/h.

4.7 – Caracterização da produção de biossurfactante

4.7.1 – Métodos analíticos

A produção de biossurfactante foi avaliada pelos testes de quantificação de ramnolipídio, índice de emulsificação e tensão superficial.

4.7.1.1 – Concentração de ramnolipídio

A quantificação de ramnolipídio foi realizada de acordo com o método descrito por Rahman *et al.*, 2002 em que 2 mL de sobrenadante do meio fermentativo centrifugado (5000 rpm por 20 min) e 2 mL de acetato de etila foram misturados e agitados por 2 min em um vórtex (vortex: PHOENIX-AP56) com movimento orbital na velocidade de 3800 rpm. Em seguida, houve aquecimento do tubo contendo a mistura a 100°C durante 10 min. Após esse aquecimento, 0.1 mL de 3% de ácido tioglicólico foi adicionado e a mistura foi colocada em ambiente sob ausência de luz por 3 h. Posteriormente, a absorbância foi medida em um espectrofotômetro 420 nm, e o ramnolipídio produzido quantificado utilizando uma curva de calibração previamente obtida.

4.7.1.2 – Tensão superficial

Amostras (25 mL) do meio de fermentação foram centrifugadas a 5000 rpm e 25°C durante 20 minutos para a remoção das células e obtenção de um sobrenadante. Aproximadamente 15 mL do sobrenadante obtido, foram colocadas em placas Petri à temperatura ambiente e realizadas as análises com o auxílio de um tensiômetro (Figura 4.5), previamente calibrado com álcool etílico. A realização da leitura em triplicata no tensiômetro, foi feita utilizando-se um anel de platina-iridium de 2 cm de diâmetro e 6,0 cm de altura, sendo este, imerso na superfície das amostras colocadas nas placas de Petri.



Figura 4.5-Tensiômetro utilizado nas análises de tensão superficial

(Foto tirada pela autora).

4.7.1.3 – Índice de emulsificação

Para avaliar a caracterização de biossurfactante, no meio fermentativo foi realizado o teste de índice de emulsificação conforme o método descrito por Cooper e Goldenberg (1987). Esse índice foi obtido a partir da mistura e agitação no vórtex (marca Phoenix, modelo AP56)

por 2 minutos de 3 mL do meio apolar querosene, com o 2 mL de sobrenadante do meio fermentativo centrifugado durante 20 minutos a 5000 rpm e 25°C, em um tubo de ensaio. Assim, após 24 horas de repouso desse tubo de ensaio, o índice de emulsificação foi obtido em triplicata pela Equação (4.1):

$$E_{24} = \frac{E}{E_1} \times 100 \quad (3)$$

Sendo: E - altura da camada emulsificada (cm), e E₁ - altura total da mistura (cm).

4.8 – Avaliação econômica na produção do bio-adsorvente

O estudo econômico para a produção do bio-adsorvente foi realizado conforme demonstra a Equação (4):

$$Custo \left(\frac{\$}{\text{massa de esp.}} \right) = \left(\frac{\text{vol. reator}}{\text{massa de esp.}} \right) \times \left(\frac{\text{custo bi ossurf}}{\text{vol.}} \right) + (\text{custo da esp}) \times \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

Em que o custo \$/massa de esp., vol. reator, massa de esp., custo biossurf., vol., custo da esp. e ρ corresponde ao custo obtido em USD/g de espuma, volume do reator na produção do bio-adsorvente (L), massa de espuma (g), custo do biossurfactante em USD, volume em m³ (1000L), custo da espuma em USD por m³ e ρ, a densidade da espuma em kg/m³. O custo de produção de biossurfactante da equação (4) foi calculado pela equação (5):

$$Custo(\text{prod. de bi ossurf}) = \sum \text{custo dos sais} \times \text{quantidade gasta} \quad (5)$$

Sendo, o custo dos sais em USD/kg e a quantidade gasta para a produção em kg/m³. Então, o custo de produção de biossurfactante encontrado em USD/m³ de solução de biossurfactante. Além disso, outro custo avaliado, foi com relação ao metal removido dado pela equação (6):

$$Custo \left(\frac{\$}{\text{metal adsorvido}} \right) = \text{custo} \left(\frac{\$}{\text{massa de esp.}} \right) \times \frac{1}{\text{capacidade de adsorção}} \quad (6)$$

Em que o custo \$/metal adsorvido foi encontrado USD/mg de íons Mn(II) adsorvidos, o custo \$/massa de espuma em USD/kg e capacidade de adsorção em mg de íons Mn(II)/g de espuma.

É importante ressaltar que para realização do estudo de custo do processo de bio-adsorção do presente trabalho, os preços foram considerados o valor de mercado internacional. Esses valores utilizados como referência podem ser encontrados no *Alibaba international prices*.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Avaliação de uso e produção de BioMnO_x

A Figura 5.1 mostra os resultados obtidos na investigação da produção de BioMnO_x conforme os ensaios descritos na Tabela 4.4. Os resultados encontrados de produção de biomassa e partículas de manganês pelo método gravimétrico demonstraram uma maior produção em 72 horas de avaliação e redução em 168 horas. Além disso, em 72 horas a produção de biomassa e partículas de manganês na presença de diferentes concentrações de íons Mn(II) (20, 40 e 60 mg/L) ocorreu pouca variação nas condições avaliadas, sendo que a maior concentração foi de 3,49 g/L na concentração de 20 mg/L. Silva *et al.*,2010, avaliaram a produção de biomassa de *P. aeruginosa* UCP0992 em meio contendo glicerol como fonte de carbono e os resultados apresentaram uma concentração de aproximadamente 3,4 g/L de biomassa em 72 h de fermentação, o que torna os resultados deste trabalho compatível com a literatura com um pequeno acréscimo que pode estar associado a produção de partículas de óxido biogênico de manganês.

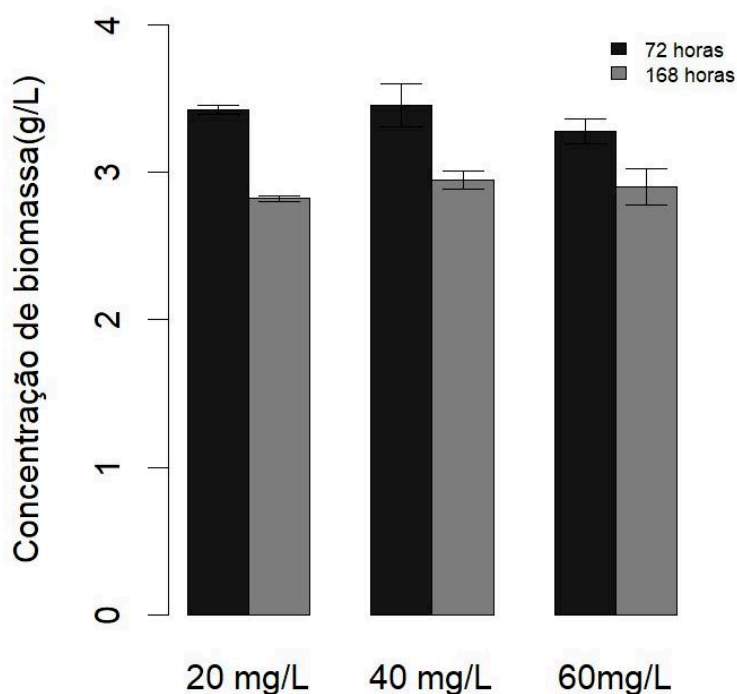


Figura 5.1. Avaliação da produção de biomassa e partículas de manganês em diferentes condições de meio fermentativo contendo íons Mn(II) em 72 e 168 horas de fermentação.

5.1.2- Avaliação da remoção de metais a partir da investigação da produção de BioMnO_x

A partir da avaliação de produção de biomassa e partículas de manganês em função da concentração de solução contendo íons Mn(II) na fermentação em que os resultados demonstraram maior produção na condição de 20 mg/L em 72 horas, foi avaliada a remoção de íons metálicos de zinco(Zn), manganês (Mn) e cobalto (Co) a partir de soluções com concentração inicial de 100 mg/L. As condições investigadas foram de 20 mg/L e 10 mg/L de íons Mn(II) no tempo de fermentação de 72 horas e tempos de contato da solução metálica de 12 e 24 horas, além das condições de ausência de íons Mn(II) no meio fermentativo conforme mostram as Figuras 5.2 a 5.7.

A Figura 5.2 mostra os resultados de remoção para o metal cobalto nas condições de investigação da produção de BioMnO_x de 10 mg/L, 20 mg/L e na ausência de íons Mn(II) (apenas com as células do meio fermentativo) em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de concentração de 100 mg/L. Os resultados demonstraram uma remoção de 50% de íons de Co (20% a mais que a 10 mg/L na produção de BioMnO_x) em 12 horas de tempo de contato com a solução metálica de Co, o que indicou um potencial das células bacterianas de *Pseudomonas aeruginosa* na ausência de íons Mn(II) na produção de BioMnO_x.

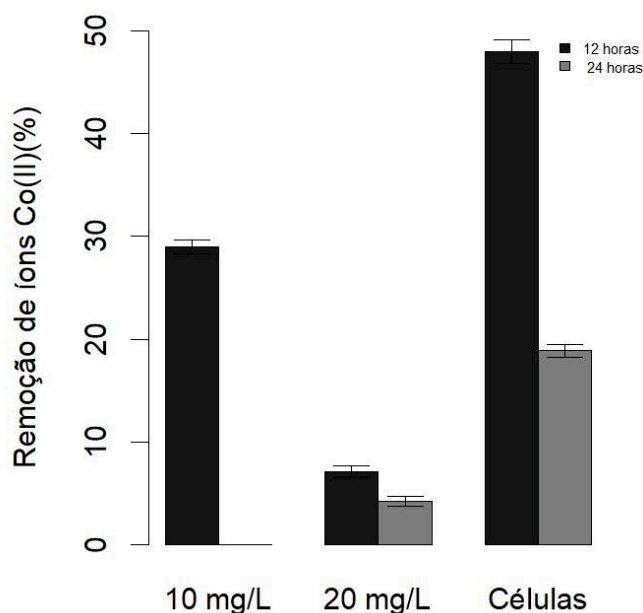


Figura 5.2. Avaliação do potencial de remoção de Co na produção de BioMnO_x e no meio fermentativo contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Co(II) 100 mg/L.

Trabalhos descritos na literatura como o de Joseph *et al.*, 2020, em que avaliaram a remoção de íons Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) de soluções aquosas pelo processo de adsorção em zeólitos do tipo FAU preparados a partir de cinzas volantes de carvão e encontraram uma remoção de íons Co(II) para uma solução de concentração inicial de 100 mg/L do metal de aproximadamente 15% com o adsorvente cinzas volantes brutas (Joseph *et al.*, 2020). Esse resultado encontrado pelos autores sugere que apesar de existir poucos trabalhos de remoção de íons Co (II) utilizando a produção de óxido de manganês e adsorção por células de *Pseudomonas aeruginosa*, o presente trabalho demonstrou resultados de aproximadamente 50% de remoção na concentração inicial de íons Co(II) de 100 mg/L em 48 horas de fermentação pelo processo de adsorção por células de *Pseudomonas*.

A Figura 5.3 mostra os resultados de remoção para o metal cobalto nas condições de investigação da produção de BioMnO_x de 10 mg/L, 20 mg/L e na ausência de íons Mn(II) (apenas com as células do meio fermentativo) em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de concentração de 100 mg/L. Os resultados demonstraram uma remoção de até aproximadamente 25% em 24 horas de tempo de contato na ausência de íons Mn(II) na produção de BioMnO_x, diferentemente do encontrado em 48 horas de fermentação em que a remoção foi o dobro do obtido em 72 horas.

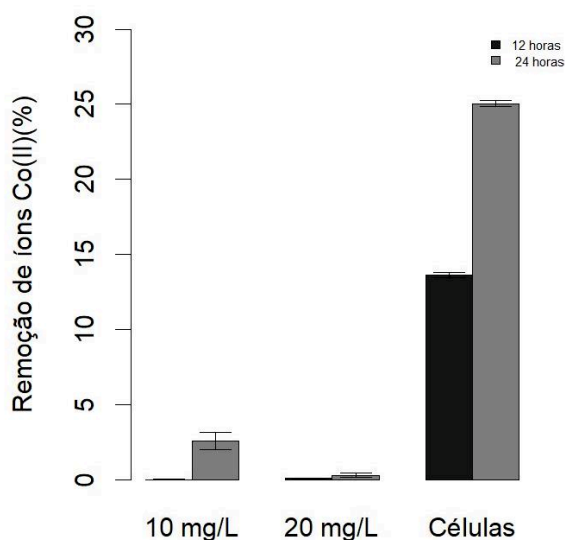


Figura 5.3. Avaliação do potencial de remoção de Co na produção de BioMnO_x e no meio fermentativo contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Co(II) 100 mg/L.

A Figura 5.4 mostra os resultados de remoção para o metal zinco nas condições de investigação da produção de BioMnO_x de 10 mg/L, 20 mg/L e na ausência de íons Mn(II) (apenas com as células do meio fermentativo) em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de concentração de 100 mg/L. Foi possível observar que houve uma remoção de 94% de íons de Zn(II) em 12 horas de tempo de contato com as células *Pseudomonas aeruginosa*, o que indica mais uma vez elevado potencial das mesmas na remoção de metais pesados.

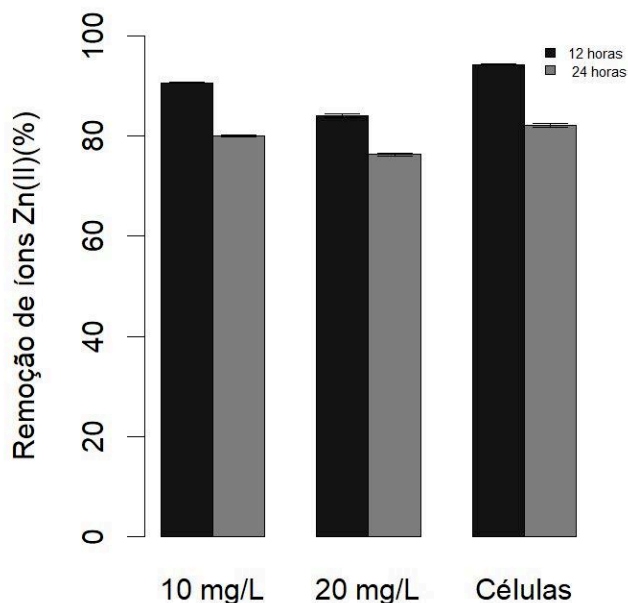


Figura 5.4. Avaliação do potencial de remoção de Zn na produção de BioMnO_x e no meio fermentativo contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Zn(II) 100 mg/L.

A Figura 5.5 mostra os resultados de remoção para o metal zinco nas condições de investigação da produção de BioMnO_x de 10 mg/L, 20 mg/L e na ausência de íons Mn(II) (apenas com as células do meio fermentativo) em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de concentração de 100 mg/L com tempos de contato de 12 e 24 horas. Os resultados demonstraram uma remoção de aproximadamente 80% em 24 horas de tempo de contato com as células bacterianas de *Pseudomonas aeruginosa*, assim como na investigação da produção de BioMnO_x a 20 mg/L de Mn(II).

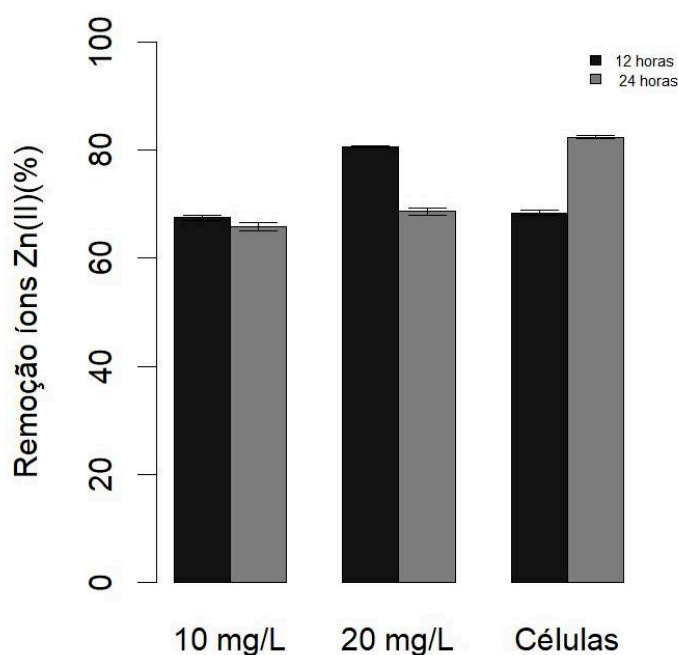


Figura 5.5. Avaliação do potencial de remoção de Zn na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Zn(II) 100 mg/L.

Joo *et al.*, 2010 avaliaram o potencial bio-adsorvente das bactérias *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6^a (Gram-negativa) e *Bacillus cereus* AUMC B52 (Gram-positivo) preparadas a partir de 48 horas de fermentação para a remoção de Zn(II) de soluções aquosas. No estudo desses autores, a *Pseudomonas aeruginosa* apresentou maior capacidade de bio-adsorção de íons Zn(II) que a bactéria Gram-positiva com uma capacidade máxima de 83,3 mg/g de bio-adsorção (Joo *et al.*, 2010). Assim, os resultados de remoção encontrados do presente trabalho em que a condição contendo apenas células de *Pseudomonas aeruginosa* apresentou uma remoção máxima de 94% de íons Zn(II) em 48 horas de fermentação são compatíveis com a literatura, o que indica grande potencial de adsorção das bactérias *Pseudomonas aeruginosa*.

A Figura 5.6 mostra os resultados de remoção para o metal manganês nas condições de investigação da produção de BioMnO_x de 10 mg/L, 20 mg/L e na ausência de íons Mn(II) (apenas com as células do meio fermentativo) em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de concentração de 100 mg/L. Os resultados demonstraram uma remoção de aproximadamente 80% no branco e em 10 mg/L de íons Mn(II) na produção de BioMnO_x em 12 horas de tempo de contato com a solução metálica. Esses resultados sugerem que as células de *Pseudomonas aeruginosa* apresentam potencial na remoção de metais pesados como o Mn.

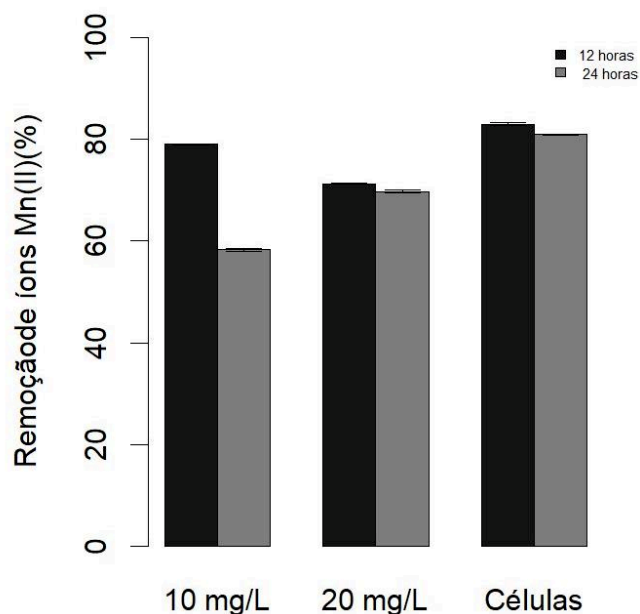


Figura 5.6. Avaliação do potencial de remoção de Mn na produção de BioMnO_x e no meio fermentativo contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* em 48 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Mn(II) 100 mg/L.

A Figura 5.7 mostra os resultados de remoção para o metal manganês nas condições de investigação da produção de BioMnO_x de 10 mg/L, 20 mg/L e na ausência de íons Mn(II) (apenas com as células do meio fermentativo) em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de concentração de 100 mg/L. Os resultados obtidos demonstraram que a fermentação de 48 horas proporcionou maiores remoções de Mn, ou seja, aproximadamente 20% a mais que em 72 horas. Além disso, na condição de branco, a remoção de íons Mn(II) apresentou melhores resultados que nas condições de produção de BioMnO_x, o que indica que as células de *Pseudomonas aeruginosa* podem ser promissoras em tratamentos de efluentes contendo íons de Mn(II).

Gialamouidis *et al.*, 2010 investigaram a bio-adsorção de íons Mn(II) de soluções aquosas usando células de *Pseudomonas sp.*, *Staphylococcus xylosus* e *Blakeslea trispora* em condições experimentais de pH, concentração de biomassa, tempo de contato e temperatura distintas. Os resultados obtidos pelos autores apresentaram uma capacidade máxima de captação de íons Mn(II) de 109 mg/g para *Pseudomonas sp* e muito mais reduzido, 59 mg/g e 40 mg/g para *Staphylococcus xylosus* e *Blakeslea trispora* (Gialamouidis *et al.*, 2010). Dessa forma, assim como na literatura, as células de *Pseudomonas aeruginosa* avaliadas no presente

trabalho demonstraram elevada capacidade de adsorção e remoção de íons Mn(II) conforme mostram os resultados, com uma remoção de aproximadamente 80%.

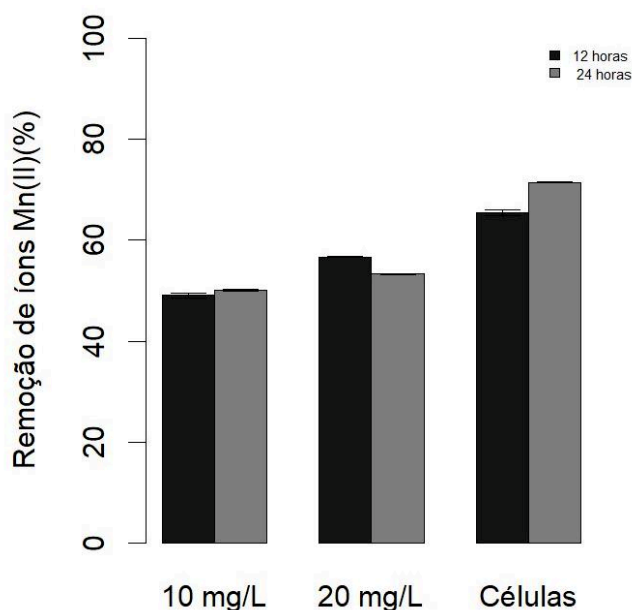


Figura 5.7. Avaliação do potencial de remoção de Mn na produção de BioMnOx e no meio fermentativo contendo células de *Pseudomonas aeruginosa* em 72 horas de fermentação para uma solução inicial de íons Mn(II) 100 mg/L.

Matsushita *et al.*, 2018, investigaram a produção de óxidos de manganês biogênicos juntamente com a oxidação de metano em biorreator para a remoção de metais. No estudo desses autores, a operação contínua a longo prazo apresentou remoção simultânea de Mn(II), Co(II) e Ni(II) e as razões encontradas de Co(II)/Mn(II) e Ni(II)/Mn(II) foram de 53% e 19%, respectivamente, comprovando a aplicação da produção de BioMnOx na remoção de metais pesados (Matsushita *et al.*, 2018). Além do trabalho desses autores, Fugal *et al.*, 2015 avaliaram a remoção de hormônios esteroides, biocidas e produtos farmacêuticos por meio de nanopartículas de óxido de manganês biogênico *in situ* em níveis de ppb e obtiveram uma remoção completa dos hormônios esteróides estrona e 17-aetinilestradiol, enquanto apenas 26% de remoção do diclofenaco foi alcançada (Fugal *et al.*, 2015). Assim, apesar de conter trabalhos de aplicação da produção de BioMnO_x no tratamento e remoção de contaminantes, trata-se de uma técnica pouco conhecida na remoção de metais pesados, uma vez que, as estruturas e composições de óxidos biogênicos de Mn, ou seja, bioóxidos de Mn, bem como os mecanismos pelos quais as bactérias oxidam Mn (II), permaneceram em grande parte desconhecidos (Tebo *et al.*, 2004).

A oxidação de micropoluentes por nanopartículas biogênicas de óxido de manganês (BioMnO_x) tem sido estudada com relação à possível implementação do BioMnO_x no tratamento de efluentes (Fugal *et al.*, 2015). O presente trabalho avaliou a remoção de metais pesados por meio da produção de BioMnO_x e os resultados obtidos demonstraram que as condições de produção desse óxido biogênico de manganês estudadas apresentam capacidade de remoção dos metais avaliados (Co, Zn e Mn) com uma remoção máxima de aproximadamente 83% de íons Zn(II) na condição de produção de 20 mg/L. Entretanto, verificou-se que os resultados de remoção foram mais eficientes nas condições de não produção desse composto, mas que demonstrou que as células bacterianas de *Pseudomonas aeruginosa* apresentam grande potencial no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados. Dessa forma, a pesquisa do presente trabalho foi direcionada no desenvolvimento e caracterização de bio-adsorventes produzidos por meio da imobilização de células de *Pseudomonas aeruginosa* em uma matriz sólida na remoção do metal manganês devido sua elevada presença em efluentes industriais e acidentes ambientais.

5.2- Avaliação da remoção de íons Mn(II) na matriz sólida pura

Com o objetivo de verificar o potencial de remoção de íons Mn(II) na matriz sólida constituída por apenas espumas de poliuretano puras, foram realizados ensaios com uma solução de concentração inicial de 100 mg/L. Essa solução passou pelo reator contendo a matriz sólida pura de poliuretano, em que a remoção foi investigada ao longo de 50 min conforme mostra a Figura 5.8. Foi possível observar que não houve remoção ao longo do período de estudo, com exceção do tempo de 15 min que demonstrou erros de medidas, o que possibilitou a conclusão de não remoção de íons Mn(II) das espumas de poliuretano puras.

Os resultados de ausência de remoção de íons Mn(II) na espuma de poliuretano pura, comprovam que trata-se de um material estável em diferentes condições de ambientes. Além disso, esse material apresenta uma morfologia adequada que se destaca, pois apresenta uma estrutura porosa com elevada área superficial, o que facilita o acesso de poluentes nos adsorventes embutidos. Então, essas espumas de poliuretano (PU) podem e são utilizadas como matriz para imobilizar diversos adsorventes e bio-adsorventes (Hong *et al.*, 2018).

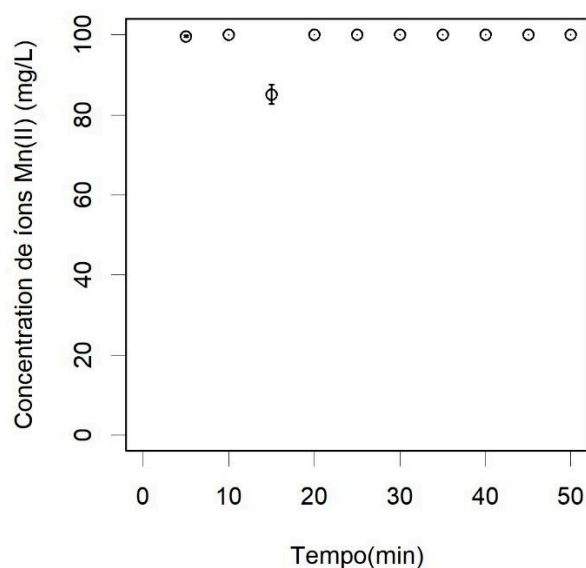


Figura 5.8. Avaliação do potencial de remoção de íons Mn(II) na espuma de poliuretana pura.

5.2.1- Avaliação do tempo de fermentação na produção do bio-adsorvente

Para avaliar o tempo de fermentação no processo de produção do bio-adsorvente, foram realizados ensaios contendo 1g da matriz sólida constituída por espumas de poliuretano em que a S.B (solução de biossurfactante) contida no reator 1 da Figura 4.2 foi circulada durante 24, 48, 72 e 96 h com amostras retiradas em 15 min de contato com solução metálica de íons Mn(II) com bio-adsorvente. A remoção foi calculada pela Equação (1) para cada período de fermentação avaliado produção do bio-adsorvente e imobilização das células de *Pseudomonas aeruginosa* com o tempo de amostras retiradas após 15 min de tempo de contato da solução metálica de íons Mn(II) de concentração inicial de 25 mg/L. A figura 5.9 mostra os dados obtidos nesses ensaios prévios em que a bio-adsorção de íons Mn(II) foi mais eficiente no período de fermentação de 48 h e a remoção dos íons do metal atingiu aproximadamente 30%.

Assim, da mesma forma que alguns trabalhos descritos na literatura de remoção de metais utilizando *Pseudomonas aeruginosa* como bio-adsorvente como o de Joo et al., 2010 em que o meio caldo foi inoculado e colocado sob agitação durante 48 h, o período de fermentação e circulação do meio fermentativo foi fixado. No presente trabalho, o período de fermentação e circulação da solução de S.B foi estabelecido em 48 horas para os experimentos posteriores, uma vez que apresentou o resultado de maior remoção.

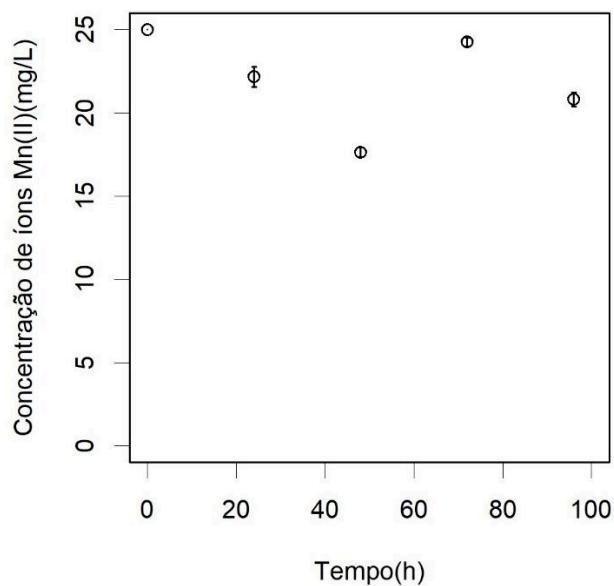


Figura 5.9. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo do tempo de fermentação nas condições de 15 min de tempo de contato.

5.3- Avaliação da capacidade de adsorção de íons Mn(II) na matriz sólida modificada

5.3.1- Avaliação da espuma de poliuretano modificada

A capacidade de adsorção de íons Mn(II) foi investigada a partir da produção do bio-adsorvente com espumas de poliuretano modificada por amido de milho nas concentrações de 2% e 12%, em que foram colocadas sob a circulação da S.B durante 48 h. A Figura 5.10 mostra os resultados obtidos da capacidade de adsorção de íons Mn(II) do bio-adsorvente produzido a 2% de amido de milho ao longo de 120 min de contato com a solução metálica de concentração inicial de 25 mg/L. Foi possível verificar que durante esse período de avaliação não foi atingida a capacidade de adsorção de equilíbrio, em que se atingiu um valor de aproximadamente 550 $\mu\text{g/g}$ em 120 min de avaliação.

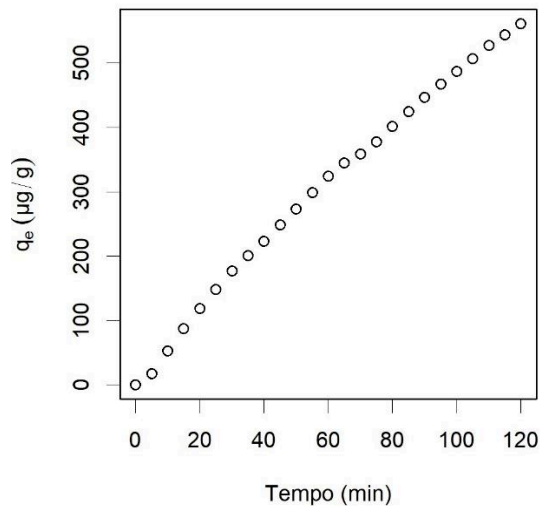


Figura 5.10. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo espuma de poliuretano modificada com amido a 2% com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

A Figura 5.11 mostra os resultados da capacidade de adsorção de íons Mn(II) do bio-adsorvente produzido com 12% de amido de milho ao longo de 120 min de contato com a solução metálica de concentração inicial de 25 mg/L. Foi possível verificar que durante esse período de avaliação, não foi atingida a capacidade de adsorção de equilíbrio, em que se atingiu um valor superior ao bio-adsorvente produzido com 2%, de aproximadamente 600 $\mu\text{g/g}$ em 120 min de avaliação.

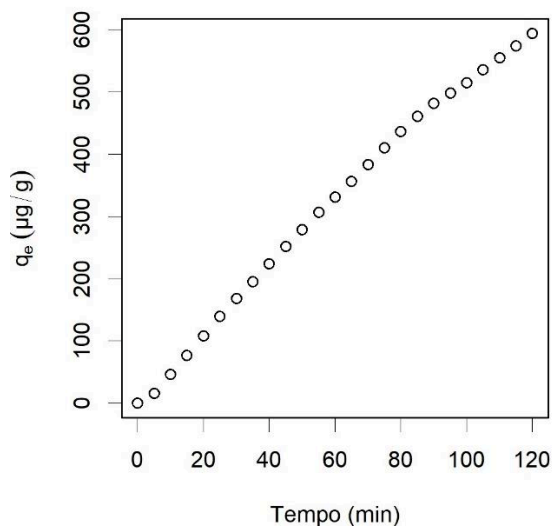


Figura 5.11. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo espuma de poliuretano modificada com amido a 12% com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

5.3.2- Avaliação da fibra cerâmica modificada

Além da espuma de poliuretano, foi avaliada neste trabalho a capacidade de adsorção de outro material: a fibra cerâmica. A capacidade de adsorção de íons Mn(II) foi investigada com a produção de bio-adsorvente a partir de 1 g fibra cerâmica modificada com amido de milho nas concentrações descritas na Tabela 4.5 (1, e 12%). A Figura 5.12 mostra a capacidade de adsorção dos íons Mn(II) a partir da fibra cerâmica modificada com amido de milho a 1%. Os resultados obtidos ao longo de 120 min para uma solução metálica de concentração inicial de 25 mg/L mostram que nesse período não foi atingido o equilíbrio e a capacidade de adsorção atingida foi de 300 $\mu\text{g/g}$ em 120 min.

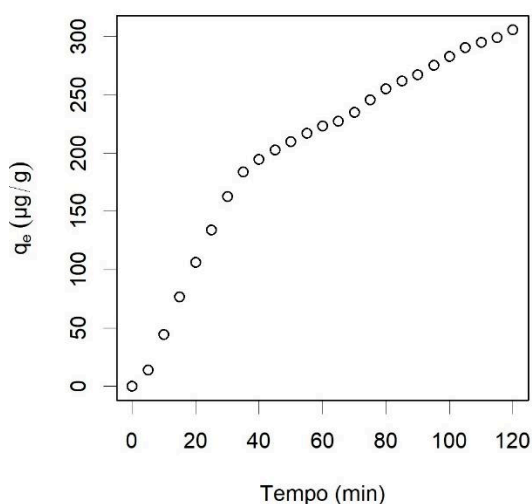


Figura 5.12. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica modificada com amido a 1% com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

Além da fibra modificada com amido 1%, foram realizados ensaios com a fibra modificada a 2% com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção de íons Mn(II) no bio-adsorvente obtido. Os resultados obtidos ao longo de 120 min demonstraram que nesse período não foi atingido o equilíbrio e a capacidade de adsorção atingida foi de 350 $\mu\text{g/g}$, o que demonstrou ser maior que a modificada a 1% que foi de 300 $\mu\text{g/g}$ conforme mostra a Figura 5.13, porém menor que no estudo com espumas de poliuretano em que foi encontrado um valor de aproximadamente 550 $\mu\text{g/g}$. Dessa forma, para investigar como a quantidade de amido para modificar a fibra cerâmica interfere na capacidade de adsorção de íons Mn(II), foram realizados ensaios com a preparação prévia da fibra cerâmica a 12% de amido de milho.

A Figura 5.14 mostra que o uso da fibra cerâmica modificada a 12% aumentou a capacidade de adsorção do bio-adsorvente de 350 $\mu\text{g/g}$ para 400 $\mu\text{g/g}$ no período de 120 min. Foi possível observar que durante esse período não foi atingido o equilíbrio, em que a capacidade de adsorção apresentou um comportamento crescente ao longo do período avaliado assim como no uso de espumas de poliuretano na produção do bio-adsorvente. No trabalho de Youngwilai *et al.*, 2020, em que investigaram a adsorção de íons Mn(II) no biocarvão e no biocarvão modificado por células imobilizadas, encontraram uma capacidade de adsorção dos íons de 300 $\mu\text{g/g}$ e 540 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, o que demonstra o potencial da produção de bioadsorventes por células imobilizadas (Youngwilai *et al.*, 2020).

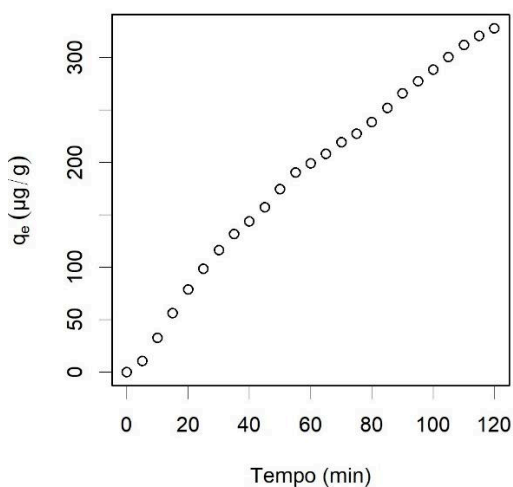


Figura 5.13. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica modificada com amido a 2% com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

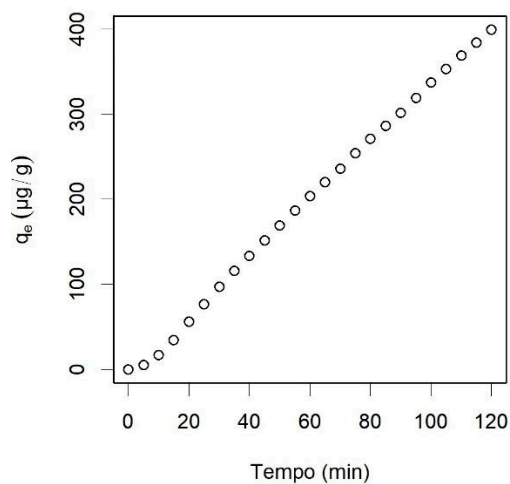


Figura 5.14. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica modificada com amido a 12% com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

5.4- Avaliação da capacidade de adsorção de íons Mn(II) no bio-adsorvente constituído por células imobilizadas

A capacidade de adsorção de íons Mn(II) foi avaliada a partir do contato de uma solução metálica com concentração inicial de 25 mg/L com amostras retiradas ao longo de 120 min em que se utilizou o bio-adsorvente previamente preparado com circulação da solução de S.B contendo células de *Pseudomonas* durante 48h no reator contendo 1g fibra cerâmica. Foi possível observar conforme mostra a Figura 5.15, que nas amostras retiradas ao longo de 120 min não foi atingido o equilíbrio, em que a capacidade de adsorção (q_e) apresentou um comportamento crescente ao longo desse período. Para o período limite avaliado de 120 min a capacidade de adsorção foi de aproximadamente de 400 $\mu\text{g/g}$.

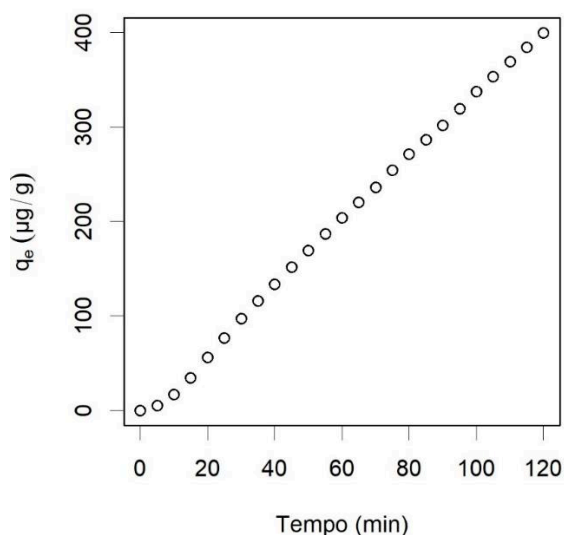


Figura 5.15. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo fibra cerâmica com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

A Figura 5.16 mostra a avaliação da capacidade de adsorção de íons Mn(II) no bio-adsorvente produzido por espumas de poliuretano com células bactérias imobilizadas e não modificadas por amido de milho. A adsorção foi investigada a partir de uma solução metálica com concentração inicial de 100 mg/L em contato com o bio-adsorvente ao longo de 120 min. Os resultados demonstraram uma capacidade de adsorção de equilíbrio de aproximadamente 500 $\mu\text{g/g}$, ou seja, 25% superior a apresentada pela fibra cerâmica. Foi possível observar que o tempo de contato atingiu o equilíbrio em 40 min e que para tempos inferiores a 30 min, a capacidade de adsorção de íons Mn^{2+} é mais acentuada, o que pode ser explicada pela presença

mais elevada de locais na matriz polimérica de bio-adsorção, maior área porosa e maior superfície da estrutura (Kumal *et al.*, 2019, Nejadshafiee & Islami, 2019).

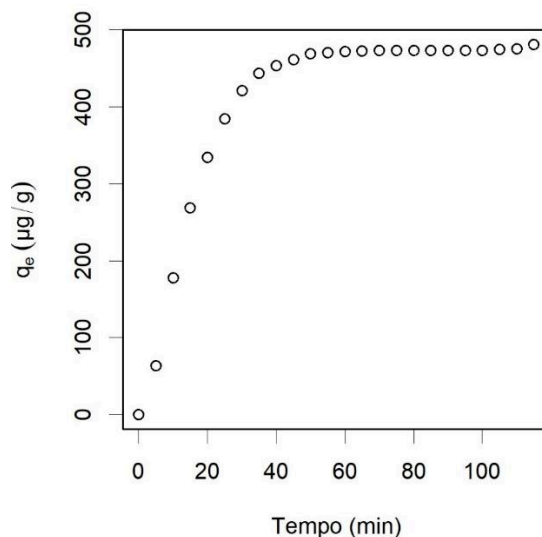


Figura 5.16. Avaliação da adsorção de íons Mn(II) ao longo de 120 min no reator contendo espumas de poliuretano com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

Além da capacidade de adsorção no bio-adsorvente produzido por espumas de poliuretano com células bacterianas imobilizadas, foi realizado um estudo sobre a adsorção de íons Mn(II) em função do tempo de contato na condição de alimentação contínua. A Figura 5.17 mostra esse estudo do tempo de contato a partir de uma solução de concentração inicial de 100 mg/L de íons Mn(II), em que pôde observar uma remoção acima de 80% em tempos de contato menor que 10 min e um tempo de saturação de aproximadamente 40 min com baixa remoção de íons Mn(II), assim como mostra a Figura 5.16 de capacidade de adsorção.

Na literatura Khobrage & Pal., 2014 investigaram a adsorção de Mn(II) em alumina modificada com surfactante e obtiveram uma adsorção de aproximadamente 30% em 5 min de tempo de contato para uma solução com concentração inicial de 100 mg/L. Kan *et al.*, 2013 avaliaram a adsorção de Mn(II) utilizando areia revestida com óxido de Fe e Mn e encontraram uma capacidade de adsorção (q_e) de aproximadamente $0.1 \text{ mg Mn}^{2+} / \text{g}_{\text{adsorvente}}$ atingido em 6h na temperatura de 25°C com os adsorventes iron oxide-coated sand 2 e manganese oxide-coated sand 2. Assim, notou-se que o processo de bio-adsorção utilizando espumas de poliuretano imobilizadas por células bacterianas do presente trabalho é uma técnica de remoção rápida e eficiente quando comparada a outras técnicas disponíveis na literatura.

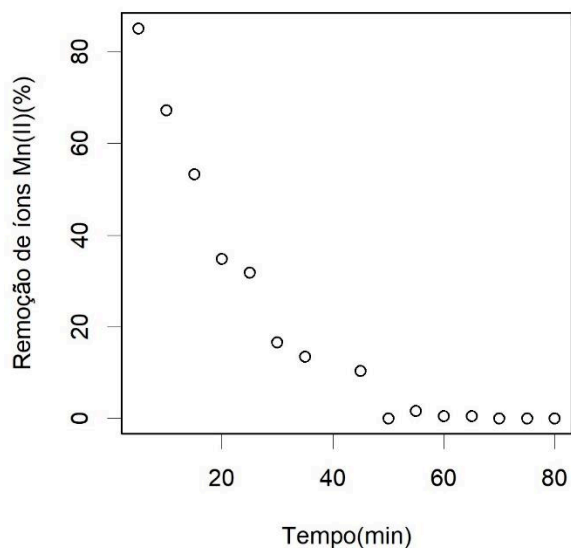


Figura 5.17. Avaliação do tempo de contato na remoção de íons Mn(II) de uma solução com concentração inicial de 100 mg/L ao longo de 80 min no reator na condição de alimentação contínua contendo espumas de poliuretano com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas.

5.5 - Caracterização estrutural do bio-adsorvente produzido por espumas de poliuretano com células de *Pseudomonas aeruginosa* imobilizadas

5.5.1- MEV (microscopia eletrônica de varredura)

A caracterização estrutural do processo de bio-adsorção dos íons Mn(II) foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em três fases: a matriz sólida pura, na imobilização das células e após o processo de bio-adsorção dos íons de manganês. A Figura 5.18 mostra a matriz sólida de poliuretano pura, ou seja, sem modificações com amido de milho e sem células imobilizadas. Pôde-se observar na imagem que os poros da matriz sólida pura são regulares, sem mudança na estrutura.

A Figura 5.18 mostra a imagem MEV da matriz sólida de poliuretano sem microrganismo imobilizado, em que é possível observar a superfície da espuma lisa enquanto que a Figura 5.19 mostra uma estrutura irregular contendo orifícios menores formados na superfície da matriz sólida. Essa estrutura irregular com orifícios de células imobilizadas não só apresenta vantagem na transferência de metais pesados e adsorção desses compostos tóxicos,

mas também aumenta a multiplicação e resistência ao choque de microrganismos imobilizados (Zhou *et al.*, 2009).

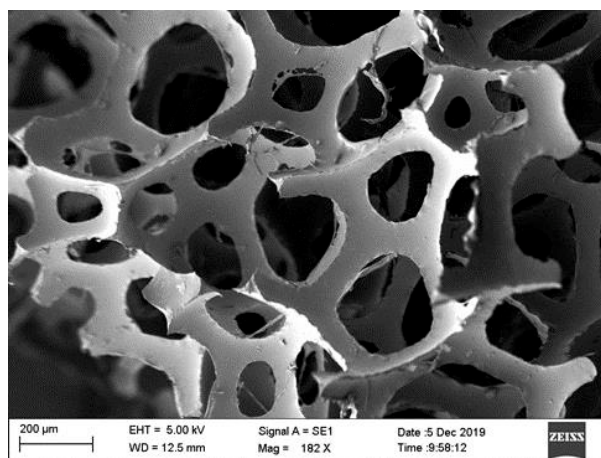


Figura 5.18. Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano.

A Figura 5.19 mostra a imagem por MEV da matriz sólida após a geração do bio-adsorvente. Pôde-se observar na imagem que os poros que eram visíveis na Figura 5.11 ficaram totalmente cobertos pela estrutura das células bacterianas de *Pseudomonas aeruginosa* após a circulação de S.B durante 48 horas.

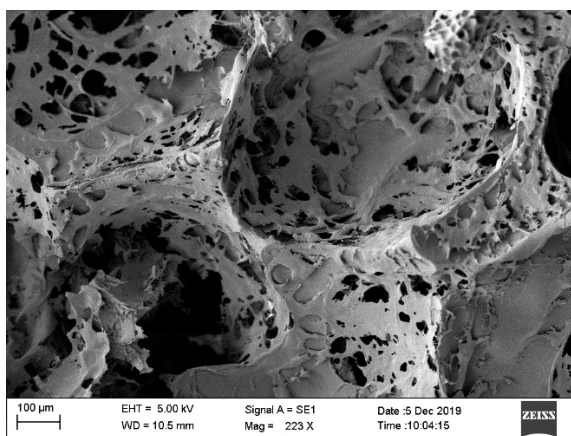


Figura 5.19. Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano na fase de imobilização das células.

A Figura 5.20 mostra a imagem da estrutura da matriz sólida após o processo de bio-adsorção dos íons Mn(II). Nessa imagem pôde ser observado que a estrutura antes revestida conforme mostra a Figura 5.12, rompeu-se pela passagem da solução metálica na adsorção dos íons.

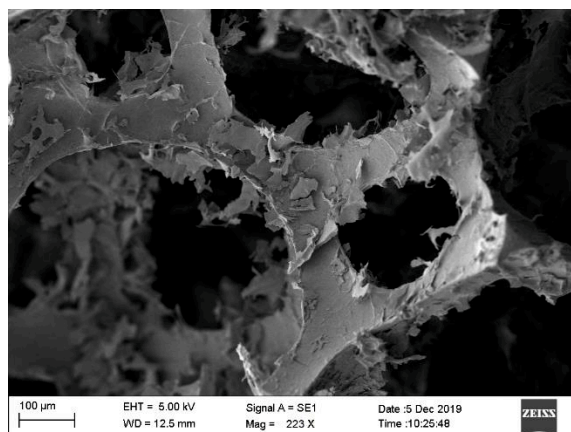


Figura 5.20. Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano na fase retenção dos íons metálicos Mn(II) após 120 min de circulação da solução metálica.

A Figura 5.21 é apresentada a análise de espectrometria de energia dispersiva (EDS) na região da matriz adsorvente após a adsorção dos íons Mn^{2+} na região rica em polímero (Spectrum 1) e região rica em células (Spectrum 2). Pôde-se observar que a adsorção ocorreu nas células incorporadas na matriz e que o metal Mn se encontra no bio-adsorvente produzido, o que, dessa forma, comprova o processo de bio-adsorção dos íons Mn(II). A partir da imagem do Spectrum 1 e 2, é possível verificar que o processo de bio-adsorção é atribuída à ligação dos íons metálicos que são ligados passivamente à superfície da parede celular bacteriana por processos físico/químicos. Os íons de metal são lentamente transferidos para o interior da célula por sistemas de energia microbiana que podem estar associados ao transporte de magnésio e potássio (Zhou *et al.*, 2009). A Tabela 5.1 mostra os elementos encontrados em cada região analisada (Spectrum 1 e 2), em que é notável a presença de manganês no Spectrum 2 indicando a adsorção dos íons Mn(II) pela estrutura superficial de células bacterianas embutidas na matriz sólida de poliuretano.

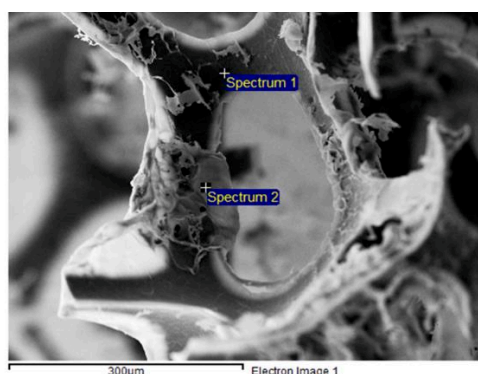


Figura 5.21. Imagem por MEV das espumas puras de poliuretano na fase após a retenção dos íons metálicos Mn(II).

Tabela 5.1. Compostos encontrados nas regiões de Spectrum 1 e 2.

Spectrum	C	O	Cl	K	Mn	Au	Total (%)
Spectrum 1	32,75	9,03	0,85			57,37	100,00
Spectrum 2	26,96	8,45		0,82	1,12	62,65	100,00
Max.	32,75	9,03	0,85	0,82	1,12	62,65	
Min.	26,96	8,45	0,85	0,82	1,12	57,37	

5.5.2- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.22 e Tabela 5.2 mostram o FTIR da estrutura original da matriz polimérica, a estrutura modificada por imobilização de células antes e após a retenção de íons Mn^{2+} (Figura 5.15 (a), (b) e (c), respectivamente). Pode-se observar que a adição de células na matriz polimérica como a adsorção de metal por estas células gera alterações nas ligações associadas aos grupos funcionais N-H e H-O, C-H, C=O, C=C do anel aromático e C-O e C-C das vibrações do anel aromático na estrutura da P.M modificada por células conforme a curva b da Figura 5.22. As bandas associadas a esses grupos funcionais no processo de bio-adsorção correspondem aos valores 3285, 2925-2863, 1728, 1647, 1228 e 1088-761 (cm^{-1}), respectivamente, foram elevadas ou intensificadas no bio-adsorvente após o processo de adsorção como mostra a Figura 5.15.

A espectroscopia FTIR da espuma de poliuretano pura conforme mostra a Figura 5.22 (a), revelou um pico em 3285 cm^{-1} associado às vibrações do alongamento N-H e O-H correspondente a formação de pontes de hidrogênio e interação entre os grupos hidroxila e amina em que as bandas tornaram-se mais intensas e amplas na estrutura após a retenção de íons Mn(II), o que demonstra o envolvimento desses grupos na bio-adsorção de íons Mn(II) (Figura 5.15 (c)) (Joo *et al.*, 2010). A análise FTIR mostrou pico também em 2931-2859 cm^{-1} associados ao alongamento C-H, dois picos em 1728 e 1627 cm^{-1} correspondente às vibrações dos alongamentos C=O dos ésteres e dos C=C do anel aromático, respectivamente, que apresentaram acentuação após o processo de bio-adsorção de íons Mn(II) pela estrutura de poliuretano.

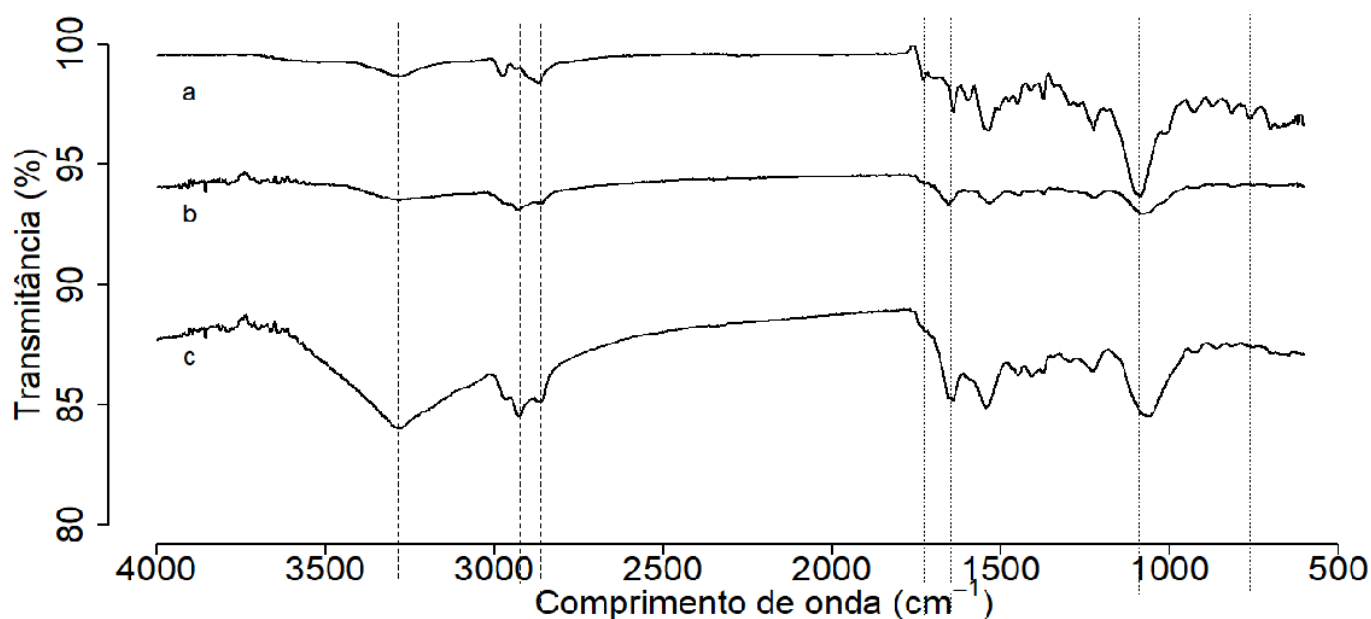


Figura 5.22. FTIR da estrutura original da matriz polimérica (a), estrutura modificada pela imobilização de células (b) e células imobilizadas com retenção de íons Mn^{2+} (c).

Tabela 5.2. Características e variações de bandas nos espectros FTIR e alterações da matriz polimérica (P.M), com imobilização das células e adsorção de Mn(II).

Comprimento de (cm^{-1})	Grupo funcional e características	P.M pura (%)	P.M com células (%)	P.M após o tratamento (%)	Referências
3285	N-H associado na formação de pontes de hidrogênio e hidroxilas	98.68	94.06	98.54	Javaid <i>et al.</i> , 2020 Huang <i>et al.</i> , 2018
2931-2859	Alongamento C-H	99.01-98.46	94.5-95.17	98.1-98.4	Allan <i>et al.</i> , 2019
1728	Alongamento das vibrações dos ésteres C=O	98.55	98.07	99.21	Hatchett <i>et al.</i> , 2005
1647	Alongamento do anel aromático C=C	97.72	95.27	98.47	Yang <i>et al.</i> , 2019
1228	C-O correspondente a ligação N-CO-O	96.57	96.38	98.63	Xu <i>et al.</i> , 2020
1093-761	Alongamento de vibrações do anel aromático C-C	93.66-96.91	94.73-97.41	97.98-99.1	Yang <i>et al.</i> , 2019

5.6- Estudo do processo de bio-adsorção em função da concentração de adsorbato

O processo de bio-adsorção de íons manganês no bio-adsorvente constituído por células bacterianas imobilizadas depende da concentração da solução desses íons. O efeito de diferentes concentrações de Mn(II) (25 a 400 mg/L) nas condições de temperatura ambiente e tempo de contato de 240 min foi avaliado conforme mostra a Fig. 5.23. Foi possível observar que para 1 g de bio-adsorvente, a capacidade de adsorção aumentou acentuadamente com o aumento contínuo da concentração de adsorbato até a concentração de 300 mg/L, o que pode ser explicado pela disponibilidade de locais de adsorção ativos para a adsorção de grande quantidade de adsorbato. A partir dessa concentração (300 mg/L), foi verificado o equilíbrio da capacidade de adsorção dos íons Mn^{2+} com um q_e de aproximadamente 13mg/g, em que o aumento da concentração inicial de Mn(II) causou a redução da capacidade de adsorção devido à saturação dos locais ativos no bio-adsorvente (Çifiçi & Meriç, 2017).

Mohammadi *et al.*, 2019 investigaram a fabricação do compósito de ganga de carvão com combustão de alginato para a adsorção simultânea de Zn(II) e Mn(II) e encontraram uma capacidade de adsorção (q_e) de 10 mg/g para uma solução de concentração inicial de Mn(II) de 250 mg/L. Esse resultado encontrado na literatura demonstrou compatível com o encontrado no presente trabalho de bio-adsorção em que para a concentração inicial 250 mg/L, foi encontrado um valor de capacidade de adsorção de aproximadamente 10 mg/g. Na pesquisa realizada por Abdeen *et al.*, 2015 em que avaliaram a adsorção de íons Mn(II) em mistura seca de álcool polivinílico/quitosana de solução aquosa, foi encontrada uma capacidade de adsorção de aproximadamente 9,0 mg/g para uma concentração inicial de 100 mg/L de íons Mn(II). Apesar de alguns trabalhos descritos na literatura apresentarem capacidade de adsorção superiores ao do presente trabalho, este apresenta formas de reutilizar a matriz sólida para o processo de bio-adsorção, o que o torna um processo vantajoso na adsorção de íons metálicos.

Com o objetivo de reduzir o custo no processo de bio-adsorção, foi realizado a reutilização da matriz polimérica. Os ensaios da capacidade de adsorção na reutilização da matriz polimérica foram realizados nas condições de concentrações iniciais de adsorbato de 100, 200 e 400 ppm por duas vezes. Foram obtidos valores de capacidade de adsorção próximos ao processo de bio-adsorção com a matriz polimérica original conforme mostra a Figura 5.23. Esses resultados sugerem que a reutilização das espumas de poliuretano contendo células bacterianas é eficiente e que reduz o custo de operação, uma vez que a capacidade de adsorção (q_e) foram próximas as condições da matriz utilizada pela primeira vez em sua forma original.

As concentrações baixas de manganês presente nos meios de recirculação como resíduo (3,65 e 1,28 mg/L, no primeiro e segundo reuso, respectivamente) indicam que o processo de recuperação com NaClO a 1.25% seguido de lavagem com água e imobilização de novas células bacterianas foi eficiente para o reuso da matriz polimérica.

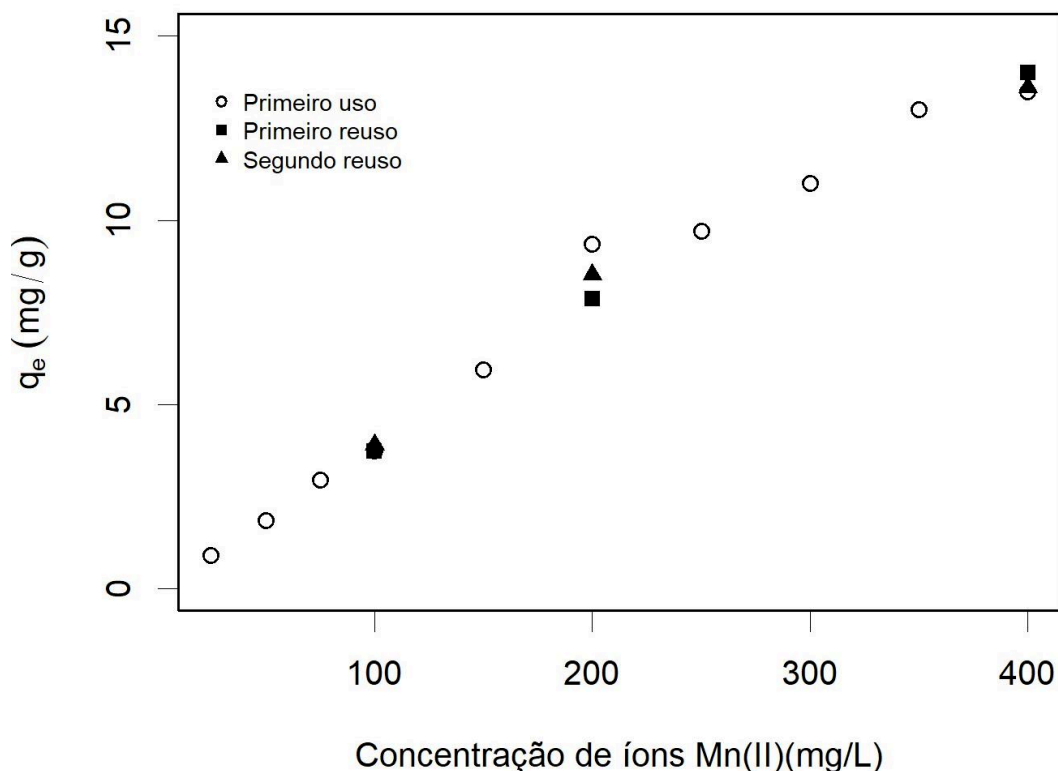


Figura 5.23. Efeito da concentração de adsorbato no processo de bio-adsorção no primeiro uso, no primeiro reuso e segundo reuso.

5.7 - Produção de biosurfactante no processo de produção do bio-adsorvente

A Tabela 5.3 encontra os resultados da produção de biosurfactante durante 48 h de fermentação. Referente a tensão superficial, esta foi reduzida de 51,3 mN/m para 41 mN/m. Trata-se de um importante parâmetro que avalia se produção de ramnolipídio é igual ou maior que a concentração micelar crítica (CMC), uma vez que o aumento da concentração do biosurfactante acima na CMC tem pouco efeito sobre a tensão superficial (Ferreira *et al.*, 2019). De acordo com Wu *et al.* 2019, mono-ramnolipídios (R1) e di-ramnolipídios (R2) reduzem a tensão superficial em até 40 mN/m (concentração de R1 de $4.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L) e 45 mN/m (concentração de R2 de $4.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) nas condições de temperatura de 308 K e pH 6,

respectivamente. A tensão de 41 mN/m obtida nas condições aproximadas de pH e temperatura (37 °C e pH 6) é compatível com os estudos descritos na literatura (Ferreira *et al.*, 2019, Wu *et al.*, 2019).

Tabela 5.3. Resultados da caracterização da produção de biossurfactante.

Teste de caracterização de biossurfactante	Condição	Após 48 horas de
	Inicial	fermentação
Tensão superficial (mN/m)	51,3	41
Índice de emulsificação (%)	-	100
Concentração de ramnolipídio (mg/L)	25	63,45

*Temperatura de 37°C e pH = 6 ± 0.3.

Outros parâmetros avaliados na produção de biossurfactante foram o índice de emulsificação e concentração de ramnolipídio. Os resultados sugeriram uma boa adaptação do microrganismo no meio fermentativo em 48 h, uma vez que nesse período a capacidade emulsificante foi de 100 %. Ehinmitola *et al.*, 2018 avaliaram o índice de emulsificação na produção de biossurfactante por *Pseudomonas aeruginosa* utilizando glicerol como fonte de carbono e obtiveram um índice de aproximadamente 60.6% com querosene como meio apolar, o que indica uma boa atividade emulsificante do ramnolipídio produzido no presente trabalho. Mesquita *et al.*, 2019, no estudo obre a influência de di-ramnolipídio na hidrólise enzimática obteve uma produção de aproximadamente 20mg/L de ramnolipídio em 48h de cultivo e 30g/L de glicerol. Verificou-se no presente trabalho uma produção de 63,45 mg/L de ramnolipídio, sendo compatível com resultados da literatura em 48 horas de fermentação.

Os biossurfactantes se destacam cada vez mais em pesquisas ambientais pelo seu uso em processos de biorremediação. Na literatura, encontram-se diversos estudos sobre o uso de biossurfactantes no processo de tratamento de solos contaminados por metais pesados. Por exemplo, o estudo realizado por Yang *et al.*, 2018 em que investigaram o processo de biolixiviação por biossurfactantes brutos para remediar solos severamente contaminados por metais pesados (Zn, Pb, Mn, Cd, Cu e As). Luna *et al.*, 2016 avaliaram o desempenho do uso de biossurfactantes na remoção de metais pesados de solo coletado de uma indústria de bateria automotiva, e encontraram taxas de remoção de 95, 90 e 79 % para os metais Fe, Zn e Pb,

respectivamente. Os biossurfactantes também podem ser aplicados para aprimorar outros processos de remoção de metais pesados como no trabalho de Tang *et al.* [50] que investigaram o uso de ramnolipídio para melhorar a remoção de metais pesados (Cu, Zn, Cr, Pb, Ni, Mn, Fe e Hg) de lodo e concluíram que o uso dos biossurfactantes pode melhorar efetivamente a remoção de metais pesados do lodo.

5.7.1. Estudo econômico aplicado à produção de biossurfactante em processo de remoção de Mn(II)

Paralelo ao presente trabalho, foi realizado um estudo econômico sobre aplicação de membrana líquida de emulsão formada por biossurfactante na remoção de Mn(II). Para a análise econômica da produção de biossurfactante, primeiramente foi ressaltado a comparação da produção desse tensoativo de origem microbiana com o surfactante comercial conforme mostra a tabela 5.4.

Tabela 5.4. Estudo comparativo da produção de biossurfactante e surfactante comercial.

Compostos	Quantidade (kg/m ³) (Atual trabalho)	Custo (USD/kg)	Custo (USD/m ³)*	Surfactante comercial (3% of Span 80) (USD/m ³)*
^a NaNO ₃	6.0	0.75	4.5	-
^a KH ₂ PO ₄	0.1	1.60	0.16	-
^a K ₂ HPO ₄	0.1	3.00	0.3	-
^a MgSO ₄ .7H ₂ O	0.2	0.35	0.07	-
^a CaCl ₂ .2H ₂ O	0.02	0.12	0.0024	-
^a FeCl ₃ .6H ₂ O	0.05	0.35	0.0175	-
^b Glicerol	30	0.08	2.4	-
^a Span 80	-	1.4	-	42
Custo total	-	-	7.45	42

^a Preços baseados no *Alibaba Alibaba international prices*. ^b Alessandrello & Vullo, 2016 [59]. *Custo por metro cúbico de solução de surfactante.

Para o cálculo da produção membrana líquida de emulsão de biossurfactante (MLEB), foi utilizada a condição otimizada de um PCC pela metodologia ABCoptim realizada por Ferreira *et al.*, 2019. As condições de operação ótimas encontradas foram de 3,6 mM de EDTA, 0,49 M de H₂SO₄, 0,11 M de D₂EHPA e 2 min de tempo de contato. A Tabela 5.5 mostra como a membrana líquida de emulsão pode ser produzida com um custo total de 51,62 USD/m³ de água contaminada

Tabela 5.5. Avaliação econômica da produção de membrana líquida de biossurfactante.

Materiais	Custo (USD/kg)	Quantidade (kg/m ³) ^b	Custo (USD/m ³) ^c	Custo total (USD/m ³) ^e	(%) do custo total
^a D ₂ EHPA	1,00	35,47	35,47	29,55	57
^a EDTA	1,2	1,0	1,2	1,05	2
^a H ₂ SO ₄	0,37	48,06	17,78	14,81	29
SB	0,0058	1287 ^c	7,45	6,20	12
Total	-	-	-	51,62	100

^a Preços baseados no *Alibaba international prices*. ^b Quantidade de material por metro cúbico de biossurfactante. ^c Custo por metro cúbico de solução de biossurfactante (SB). ^d Densidade da SB ($\rho = 1.287$ g/ml) obtida no picnômetro (25°C). ^e Custo por metro cúbico de água contaminada na razão de 32,2 g SB / 30 g solução metálica, o que corresponde a um custo 10,4 vezes superior às condições otimizadas (3,08 g SB/ 30 g solução metálica).

5.8 - Estudo econômico comparativo entre a produção de MLEB e bio-adsorvente na remoção de Mn(II)

A Tabela 5.6 mostra o custo para a produção do bio-adsorvente do presente trabalho associado à produção da solução de biossurfactante pelo meio descrito por Silva *et al.*, 2010 conforme mostra a Tabela 5.4 somado ao custo da espuma de poliuretano, o que totalizou um custo de 0,0299 USD/mg de íons Mn(II) adsorvido. Tecnologias tradicionais no tratamento de efluentes como osmose reversa, eletrodialise e eletrólise apresentam um custo de tratamento que varia de 10 a 450 USD por milhão de litros. Já a técnica de adsorção apresenta um custo que varia de 10 a 200 USD por milhão de litros, comprovando ser um processo de tratamento

de efluentes de baixo custo, que apresenta uma ampla gama de aplicações e facilidade de operação (Ali, 2012).

Ao considerar que no desenvolvimento do presente trabalho, houve a produção de bio-adsorvente em quatro reatores, o custo total do processo pode ser dividido por 4, o que reduz o custo de produção desse processo conforme mostra a coluna 6 da Tabela 5.6. Além disso, a associação da produção de emulsão no processo de membrana líquida possibilita que todo custo da solução de biossurfactante seja voltado para a produção de emulsão. Dessa forma, o uso da espuma de PU na técnica de bio-adsorção passa a apresentar como custo de produção apenas os gastos associados a aquisição da espuma, sendo que o uso conjunto do processo de bio-adsorção e membrana líquida de emulsão gera um gasto de 250 USD/kg de Mn e 1564,24 USD/kg de Mn, respectivamente.

Tabela 5.6. Avaliação econômica da produção de bio-adsorvente na adsorção de íons Mn(II).

Materiais	Custo (USD/m ³)	Quantidade (kg/m ³)*	Custo (USD/kg)**	Custo (USD/mg)***	Custo (4 reatores) (USD/mg)****
^a S. B	7,45	1287	0,0058	0,0298	0,00745
^b Espumas de PU	1,00	20	0,05	0,0001	0,000025
Total	-	-	-	0,0299	0,007475

^aCusto avaliado de acordo com trabalho de Ferreira *et al.*, 2019; ^bCusto avaliado no *Alibaba international prices*. *Quantidade por metro cúbico de surfactante. ** Custo por quilograma de solução de biossurfactante ($\rho=1,287\text{g/ml}$). ***Custo por mg de íons adsorvidos com capacidade de 0,5 mg de íons Mn(II)/ g de espuma de PU. ****Custo realizado com a produção de bio-adsorvente em 4 reatores.

6 – CONCLUSÃO

6.1 – Conclusão

Diante dos resultados obtidos neste trabalho foi possível verificar as seguintes conclusões:

- O estudo comparativo do uso de células e BioMnO_x sugere que o uso de células de *Pseudomonas aeruginosa* possui maior capacidade de remoção que o BioMnO_x;
- O uso de espumas de poliuretano como matriz polimérica na produção de bio-adsorvente mostrou ser promissor;
- O processo de bio-adsorção demonstrou ser inovador ao utilizar células bacterianas incorporadas à matriz polimérica de poliuretano na remoção de íons Mn(II);
- O uso de células bacterianas na composição do bio-adsorvente permitiu uma remoção de até 85% de íons Mn(II) ao longo do tempo de contato de 5 min para uma solução de concentração inicial de 100 mg/L;
- A capacidade de adsorção (q_e) avaliada em função da concentração de adsorvato apresentou resultados compatíveis com a literatura atingindo 14mg/g para a concentração inicial de 400 mg/L;
- A reutilização da matriz polimérica regenerada com NaClO a 1,25 % mostrou eficaz, uma vez que a capacidade de adsorção de íons Mn(II) nas concentrações iniciais avaliadas (100, 200 e 400 mg/L) manteve-se praticamente inalterada ao longo de tais usos;
- A produção de bio-adsorvente permitiu a avaliação da produção de biossurfactante, mais especificamente de ramnolipídio;
- Os resultados dos testes de tensão superficial, índice de emulsificação e concentração de ramnolipídio que foram 41mN/m, 100% e 63,45 mg/L, respectivamente, o que comprovam a produção de biossurfactante que é utilizado em diversos processos de biorremediação.
- O processo de produção do bio-adsorvente apresentou um custo total de 0,0299 USD/mg de íons Mn(II) adsorvidos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEEN, Z., MOHAMMAD, S. G., MAHMOUD, M. S., Adsorption of Mn(II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v.3, p. 1-9, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.10.001>

ABDOLALI, A., NGO, H.H., GUO, W.S., LU, S.Y., CHEN, S.S., NGUYEN, N.C., ZHANG, X.B., WANG, J., WU, Y., 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Sci. Total Environ.*, v. 542, 603–611, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.095>

ABDULLAH, N., YUSOF, N., LAU, W. J., JAAFAR, J., ISMAIL, A. F., Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 76, p. 17-38, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>

ALLAN, D., DALY, J., LIGGAT, J. J., Oxidative and non-oxidative degradation of a TDI-based polyurethane foam: Volatile product and condensed phase characterisation by FTIR and solid state ¹³C NMR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, v. 161, p. 57-73, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.027>

ALESSANDRELLO, M. J., VULLO, D. L., Economical fermentation media for the production of a whole cell catalyst for the treatment of Cr(VI) containing wastewaters, *Revista Argentina de Microbiologia*, v. 48, p. 245–251, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ram.2016.04.001>

ALI, I., Water treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level, *Separation & Purification Reviews*, v. 43, p. 175-205, 2012. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.748671>

ALJAHADALI, M. O., ALHASSAN, A. B., Ecological risk assessment of heavy metal contamination in mangrove habitats, using biochemical markers and pollution indices: A case study of *Avicennia marina* L. in the Rabigh lagoon, Red Sea., *Saudi Journal of Biological Sciences*, v. 27, p. 1174-1184, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.02.004>

ALVAREZ-BASTIDA, C., MARTINEZ-MIRANDA, V., SOLACHE-RÍOS, M., LINARES-HERNÁNDEZ, I., TEULI-SEQUEIRA, A., VÁZQUEZ-MEJÍA, G., Drinking water characterization and removal of manganese from water, *J. Environ. Chem. Eng.*, v.6, p. 2119-2125, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.019>

ARAÚJO, D. F. D., Da Silva, A. M. R. B., LIMA, L. L. D., VASCONCELOS, M. A. D., ANDRADE, S. A. C., SARUBBO, L. A., The concentration of minerals and physicochemical contamination in conventional and organic vegetables, *Food Control*, v. 44, p. 242-248, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.04.005>

ARIEKAR, U., SHAKILA, R. J., SHALINI, R., JEYASEKARAN, G., Human health risk assessment of heavy metals in aquatic sediments and freshwater fish caught from Thamirabarani River, the Western Ghats of South Tamil Nadu, *Marine Pollution Bulletin*, v. 159, p. 111496, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111496>

BADEN, S.P., & NEIL, D.M. Accumulation of Manganese in the Haemolymph, Nerve and Muscle Tissue of *Nephrops norvegicus* (L.) and Its Effect on Neuromuscular Performance. *Comparative Biochemistry and Physiology*, v.119A, p. 351-359, 1998. [https://doi.org/10.1016/S1095-6433\(97\)00437-6](https://doi.org/10.1016/S1095-6433(97)00437-6)

BINAEIAN, E., ZADVARZI, S. B., YUAN, D., Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO₂ nanoparticles; comprehensive adsorption studies, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 162, p. 150-162, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.158>

BOGNOLO, G. Biosurfactants as Emulsifying Agents for Hydrocarbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 152, p. 41–52, 1999. [doi:10.1016/S0927-7757\(98\)00684-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00684-0)

BOUABID, S., TINAKOUA, A., LAKHDAR-GHAZAL, N., BENAZZAOUZ, A., Manganese neurotoxicity: behavioral disorders associated with dysfunctions in the basal ganglia and neurochemical transmission, *Journal of Neurochemistry*, v. 136, p. 677-691, 2016. <https://doi.org/10.1111/jnc.13442>

CAI, J., LEI, M., ZHAN, Q., HE, J.R., Electrospun composite nanofiber mats of cellulose@organically modified montmorillonite for heavy metal ion removal: design, characterization, evaluation of absorption performance. *Compos. Part A*, v. 92, p. 10–16, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.034>

CAMEOTRA, S. S., AND MAKKAR, R. S., Recent Applications of Biosurfactants as Biological and Immunological Molecules, *Current Opinion in Microbiology*, v. 7, p. 262–266, 2004. [doi:10.1016/j.mib.2004.04.006](https://doi.org/10.1016/j.mib.2004.04.006).

CARREIRA, J. A., VINEGLA, B., GARCÍA-RUIZ, R., OCHOA, V., HINOJOSA, M. B., Recovery of biochemical functionality in polluted flood-plain soils: The role of micro habitat differentiation through revegetation and rehabilitation of the river dynamics, *Soil Biol. Biochem*, v. 40, p. 2088-2097, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.01.021>

CHARLET, L., CHAPRON, Y., FALLER, P., KIRSCH, R., STONE, A. T., BAVEYE, P. C., Neurodegenerative diseases and exposure to the environmental metals Mn, Pb, and Hg, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 256, p. 2147-2163, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.05.012>

CHEN, Q., YAO, Y., LI, X., LU, J., ZHOW, J., HUANG, Z., Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *Journal of Process Engineering*, v. 26, p. 289-300, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>

CHEN, X., ZHAO, Y., ZHANG, C., ZHANG, D., YAO, C., MENG, Q., ZHAO, R., WEI, Z., Speciation, toxicity mechanism and remediation ways of heavy metals during composting: A novel theoretical microbial remediation method is proposed, *Journal of Environmental Management*, v. 272, p. 111109, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111109>

COOPER, D. G., GOLDENBERG, B. G., Surface-active agents from two *Bacillus* species, *Applied and Environmental Microbiology*, v. 53, p. 224-229, 1987.

COSTA, G. B., RAMLOV, F., KOCHRICH, G., NAVARRO, B. B., CABRAL, D., RODRIGUES, R. O., RAMOS, B., FADIGAS, S. D., RÖRIG, L. R., MARASCHIN, M., HORTA, P. A., The effects of mining tailing in the physiology of benthic alga: Understanding the relation between mud's inductive acidification and the heavy metal's toxicity, *Environmental and Experimental Botany*, v. 167, p. 103818, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2019.103818>

ÇIĞI, D. I., MERİÇ, S., Manganese adsorption by iron impregnated pumice composite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 522, p. 279-286, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.004>

DE ALMEIDA, D. G., DA SILVA, R. C. F. S., LUNA, J. M., RUFINO, R. D., SANTOS, V. A., BANAT, I. M., SARUBBO, L. A., Biosurfactants: Promising Molecules for Petroleum Biotechnology Advances, *Front. Microbiol.*, v. 7, p. 1718, 2016. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01718>

DESAI, J. D., AND BANAT, I. M. Microbial production of surfactants and their commercial potential, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, v. 61, p. 47-64, 1997.

DOLMAN, B. M., WANG, F., WINTERBURN, J. B., Integrated production and separation of biosurfactants, *Process Biochemistry*, v. 83, p. 1-8, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.002>

DRAKONTIS, C. E., AND AMIN, S., Biosurfactants: Formulations, properties and applications, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 48, p. 77-90, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.013>

EESHWARASINGHE, D., LOGANATHAN, P., VIGNESWARAN, S., Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals from water using granular activated carbon, *Chemosphere*, v. 223, p. 616-627, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.033>

EHINMITOLA, E. O., ARANSIOLA, E. F., ADEAGBO, O. P., Comparative study of various carbon sources on rhamnolipid production, *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 42-48, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.09.001>

ESFAHANI, A. R., ZHANG, Z., SIP, Y. Y. L., ZHAI, L., SADMANI, A.H.A. A., Removal of heavy metals from water using electrospun polyelectrolyte complex fiber mats, *Journal of Water Process Engineering*, v. 37, p. 101438, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101438>

FAN, Z., ZHANG, Q., LI, M., SANG, W., QIU, Y., WEI, X., HAO, H., Removal behavior and mechanism of Cd(II) by a novel MnS loaded functional biochar: Influence of oxygenation, *Journal of Cleaner Production*, v. 256, p. 120672, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120672>

FREEMAN, D. M., O' NEAL, R., ZHANG, Q., BOUWER, E. J., WANG, Z., Manganese-induced Parkinsonism in mice is reduced using a novel contaminated water sediment exposure model, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 78, p. 103399, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103399>

FAN, H., SISI, C., LI, Z., LIU, P., XU, C., YANG, X., Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China, *Marine Pollution Bulletin*, v. 151, p. 110864, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110864>

FARIA, J. M.S., TEIXEIRA, D. M., PINTO, A.P., BRITO, I., BARRULAS, P., ALHO, L., CARVALHO, M., Toxic levels of manganese in an acidic Cambisol alters antioxidant enzymes activity, element uptake and subcellular distribution in *Triticum aestivum*., *Ecotoxicology and Environmental Safty*, v.193, p.110355, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110355>

FERREIRA, L. C., FERREIRA, L. C., CARDOSO, V. L., FILHO, U. C., Mn(II) removal from water using emulsion liquid membrane composed of chelating agents and biosurfactant produced *in loco*, *Journal of Water Process Engineering*, v. 29, p. 100792. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100792>

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

FOLETTI, E.L., BATTISTON, S., COLLAZZO, G.C., BASSACO, M.M., MAZUTTI, M.A., Degradation of leather dye using CeO₂-SnO₂ nanocomposite as photocatalyst under sunlight. *Water Air Soil Pollution*, v. 223, p. 5773–5779, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1313-3>

FRANZETTI A., CAREDDA P., RUGGERI C., LA COLLA P., TAMBURINI E., PAPACCHINI M., BESTETTI G. Potential applications of surface active compounds by *Gordonia* sp. strain BS29 in soil remediation technologies, *Chemosphere*, v. 75, p. 810–807, 2009. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2008.12.052](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.052)

FURGAL, K. M., MEYER, R. L., BESTER, K., Removing selected steroid hormones, biocides and pharmaceuticals from water by means of biogenic manganese oxide nanoparticles in situ at ppb levels, *Chemosphere*, v.136, p. 321-326, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.059>

GEETHA, S.J., BANAT, I. M., JOSHI, S. J., Biosurfactants: Production and potential applications in microbial enhanced oil recovery (MEOR), *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 14, p. 23-32, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.01.010>

GIALAMOUIDIS, D., MITRAKAS, M., LIALOPOULOU-KYRIAKIDER, M., Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Mn(II) from aqueous solution by *Pseudomonas sp.*, *Staphylococcus xylosus* and *Blakeslea trispora* cells, Journal of Hazardous Materials, v. 182, p. 672-680, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.084>

HABIBA, U., AFIFI, A.M., SALLEH, A., ANG, B.C., Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺. J. Hazard. Mater., v. 322, p. 182–194, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.028>.

HAGIWARA, S., AND TAKAHASHI, K. Surface density of calcium ions and calcium spikes in the barnacle muscle fiber membrane. The Journal of General Physiology, v. 50, p. 583–601, 1967. <https://doi.org/10.1085/jgp.50.3.583>

HARBEN, P. W., AND KUZVART, M. Industrial Minerals. A Global Geology, p.462, pp. 247-257, 1996.

HATCHETT, D. W., KODIPPILI, G., KINYANJUI, J. M., BENINCASA, F., SAPOCHAK, L., FTIR analysis of thermally processed PU foam, Polymer Degradation and Stability, v. 87, p.555-561, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.012>

HOLMES, J.M., GRÄNS, A.S., NEIL, D.M., BADEN, S.P. Effects of the metal ions Mn²⁺ and Co²⁺ on muscle contraction in the Norway lobster, *Nephrops norvegicus*. Journal of Comparative Physiology B, v. 169, p. 402-410, 1999. <https://doi.org/10.1007/s003600050236>

HONG, H. J., LIM, J.S., HWANG, J. Y., KIM, M., JEONG, H. S., PARK, M. S., Carboxymethylated cellulose nanofibrils(CMCNFs) embedded in polyurethane foam as a modular adsorbent of heavy metal ions, Carbohydrate Polymers, v. 195, p. 136-142, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.081>

HSU, S.C., H, H.L, CHEN, C.P., TSENG, C.M., HUANG, S.C., HUANG, C.H., HUANG, Y.T., RADASHEVSKY, V., LIN, S.H, Tungsten and other heavy metal contamination in aquatic environments receiving wastewater from semiconductor manufacturing, Journal of Hazardous Materials, v. 189, p. 193-202, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.020>

HUANG, F., LI, K., W, R.R., YAN, Y. J., XIAO, R. B., Insight into the Cd²⁺ biosorption by viable *Bacillus cereus* RC-1 immobilized on different biochars: Roles of bacterial cell and biochar matrix, Journal of Cleaner Production, v. 272, p. 122743, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122743>

HUANG, X., DE HOOP, C. F., XIE, J., WU, Q., BOLDOR, D., QI, J., High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction, Materials & Design, v. 138, p.11-20, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.058>

HUSSEIN, F. B., ABU-ZAHRA, N. H., Synthesis, characterization and performance of polyurethane foam nanocomposite for arsenic removal from drinking water, Journal of Water Process Engineering, v. 13, p. 1-5, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.005>

IDREES, N., SARAH, R., TABASSUM, B., ABD-ALLAH, E. F., Evaluation of some heavy metals toxicity in *Channa punctatus* and riverine water of Kosi in Rampur, Uttar Pradesh, India, Saudi Journal of Biological Sciences, v. 27, p. 1191-1194, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.03.002>

JAVAID, M. A., ZIA, K. M., ZAFAR, K., KHOSA, M. K., AKRAM, N., AJMAL, M., IMRAN, M., IQBAL, M. N., Synthesis and molecular characterization of chitosan/starch blends based polyurethanes, International Journal of Biological Macromolecules, v. 146, p. 243-252, 2020. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.12.234](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.234)

JEON, C., SOLIS, K. L., AN, H.R., HONG, Y. IGALAVITHANA, A. D., OK, Y.S., Sustainable removal of Hg(II) by sulfur-modified pine-needle biochar, Journal of Hazardous Material, v.388, p. 122048, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122048>

JIANLONG, W., XINMIN, ZHAN., DECAI, D., DING, Z., Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*, Journal of Biotechnology, v. 87, p. 273-277, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00379-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00379-5)

JIANG, D., YANG, Y., HUANG, C., HUANG, M., CHEN, J., RAO, T., RAN, J., Removal of the heavy metal ion nickel(II) via an adsorption method using flower globular magnesium hydroxide, Journal of Hazardous Materials, v.373, p. 131-140, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.096>

JIANG, C., WANG, X., WANG, G., HAO, C., LI, T., Adsorption performance of a polysaccharide composite hydrogel based on crosslinked glucan/chitosan for heavy metal ions, Composites Part B, v. 169, p. 45-54, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.082>

JANG, S. H., MIN, B. G., JEONG, Y. G., LYOO, W. S., LEE, S. C., Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams, Journal of Hazardous Materials, v. 152, p. 1285-1292, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.003>

JOO, J.H., HASSAN, H.A. S., OH, S. E., Comparative study of biosorption of Zn²⁺ by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*, International Biodeterioration & Biodegradation, v. 64, p. 734-741, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.08.007>

JOSEPH, I. V., TOSHEVA, L., DOYLE, A. M., Simultaneous removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, p. 103895, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103895>

KAN, C. C., AGANON, M. C., FUTALAN, C. M., DALIDA, M.L. P, Adsorption of Mn²⁺ from aqueous solution using Fe and Mn oxide-coated sand, Journal of Environmental Sciences, v. 25, p.1483-1491, 2013. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60188-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60188-0)

KARA, I., TUNC, D., SAYIN, F., AKAR, S. T., Study on the performance of metalaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal, *Applied Clay Science*, v. 161, p. 184-193, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.027>

KHOBRAGE, M, U., PAL, A., Investigation on the adsorption of Mn(II) on surfactant modified alumina: Batch and column studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 2, p.2295-2305, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.008>

KOBIELSKA, P. A., HOWARD, A. J., FARHA, O. K., NAYAK, S., Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 358, p. 92-107, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.010>

KUMAR, R., SHARMA, R. Kr., SINGH, A.P, Sorption of Ni(II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by cellulose grafted with poly(HEMA-co-AAc): Kinetic, isotherm and thermodynamic study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, p.103088, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103088>

LIN, Y.H., HSUEH, H.T., CHANG, C.W., CHU, H., The visible light-driven photodegradation of dimethyl sulfide on S-doped TiO₂: characterization, kinetics, and reaction pathways. *Appl. Catal. B Environ.* 199, 1–10, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.024>

LIU, L., LIU, X., WANG, D., LIN, H., HUANG, L., Removal and reduction of Cr(VI) in simulated wastewater using magnetic biochar prepared by co-pyrolysis of nano-zero-valent iron sewage sludge, *Journal of Cleaner Production*, v. 257, p. 120562, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120562>

LI, Y. HUANG, H., XU, Z., MA, H., GUO, Y., Mechanism study on manganese (II) removal from acid mine wastewater using red mud and its application to a lab-scale column, *Journal of Cleaner Production*, v. 253, p. 119955, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119955>

LIU, K., LI, C., TANG, S., SHANG, G., YU, F., LI, Y., Heavy metal concentration, potencial ecological risk assessment and enzyme activity in soils affected by a lead-zinc tailing spill in Guangxi, China, v. 251, p. 126415, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126415>

LUNA, J. M., RUFINO, R. D., SARUBBO, L. A., Biosurfactant from *Candida sphaerica* UCP0995 exhibiting heavy metal remediation properties, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 558-566, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.010>

LUO, D., YAN, L., LIU, L., WANG, Y., FAN, W., The mechanism of biological phosphorus removal under anoxic-aerobic alternation condition with starch as sole carbon source and its biochemical pathway, *Biochemical Engineering Journal*, v. 132, p. 90-99, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.01.007>

MARELLA, T. K., SAXENA, A., TIWARI, A., Diatom mediated heavy metal remediation: A review, *Bioresource Technology*, v. 3015, p. 123068, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123068>

MARINHO, B.A., CRISTÓVÃO, R.O., DJELLABI, R., LOUREIRO, J.M., BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P., Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO₂-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. *Appl. Catal. B Environ.*, v. 203, p.18–30, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.061>

MARSIDI, N., HASAN, H. A., ABDULLAH, S. R. S., A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment, *Journal of Water Process Engineering*, v. 23, p. 1-12, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.010>

MATSUSHITA, S., KOMIZO, D., CAO, L. T. T., AOI, Y., KINDAICHI, T., OZAKI, N., IMACHI, H., OHASHI, Production of biogenic manganese oxides coupled with methane oxidation in a bioreactor for removing metals from wastewater, *Water Research*, v. 130, p.224-233, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.063>

MESQUITA, R., HALLWASS, F., SANTANA, A., BAUDEL, H., RIBEIRO, E., Influence of di-rhamnolipids on the enzymatic hydrolysis by steam-pretreated eucalyptus wastes, *Industrial Crops & Products*, v. 141, p.111835, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111835>

MOHAMMADI, R., AZADMEHR, A., MAGHSOUDI, A., Fabrication of the alginate-combusted coal gangue composite for simultaneous and effective adsorption of Zn(II) and Mn(II), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, p.103494, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103494>

NASIR, A. F. A. A., CAMERON, S. F., NIEHOUS, A. C., CLEMENT, C. J., VON HIPPEL, F. A, WILSON, R. S., Manganese contamination affects the motor performance of wild northern quolls (*Dasyurus hallucatus*), *Environmental Pollution*, v. 241, p. 55-62, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.087>

NEJADSHAFIEE, V., ISLAM, M. R., Adsorption capacity of heavy metal ions using modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent, *Materials Science & Engineering C*, v.101, p. 42-52, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.081>

NEMATI, M., HOSSEINI, S. M., SHABANIAN, M., Novel electro dialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal, *Journal of Hazardous Materials*, v. 337, p. 90-104, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.074>

NIU, M., LI, G., CAO, L., WANG, X., WANG, W., Preparation of sulphate aluminate cement amended bentonite and its use in heavy metal adsorption, *Journal of Cleaner Production*, v. 256, p. 120700, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120700>

OWESON, C., HERNROTH, B., A comparative study on the influence of manganese on the bactericidal response of marine invertebrates, *Fish & Shellfish Immunology*, v. 127, p. 500-507, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2009.07.001>

PACWA-PLOCINICZAK, M., PLAZA, G. A., PITROWSKA-SEGET, Z., CAMEOTRA, S. S., Environmental Applications of Biosurfactants: Recent Advances, *Int. J. Mol. Sci.*, v. 12, p. 633-654, 2011. doi: [10.3390/ijms12010633](https://doi.org/10.3390/ijms12010633)

QUEIROZ, H. M., NÓBREGA, G. N., FERREIRA, T. O., ALMEIDA, L. S., ROMERO, T. B., SANTAELLA, S. T., BERNARDINO, A. F., OTERO, X. L., The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of the Total Environment*, v. 637-638, p.498-506, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

QUIN, H., WANG, K., Study on preparation and performance of PEG-based polyurethane foams modified by the chitosan with different molecular weight, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 140, p. 877-885, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.189>

RIZWAN, M., ALI, S., REHMAN, MZU, MAQBOOL, A., A critical review on the effects of zinc at toxic levels of cadmium in plants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* v. 26, p. 6279-6289, 2019. DOI:[10.1007/s11356-019-04174-6](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04174-6)

RODRIGUES, JLG, ARAÚJO, CFS, DOS SANTOS, NR, BANDEIRA, MJ, ANJOS, ALS, CARVALHO, CF, LIMA, CS, ABREU, JNS, MERGLER, D, MENEZES-FILHO, JA, Airborne manganese exposure and neurobehavior in school-aged children living near a ferromanganese alloy plant. *Environ. Res.*, v. 167, p.66–77, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.007>.

RAHMAN. K. S. M, BANAT, I. M., THAHIRA, J., THAYUMANAVAN,T., LAKSHMANAPERUMALSAMY, P., Bioremediation of gasoline contaminated soil by a bacterial consortium amended whit poultry litter, coir pith and rhamnolipid biosurfactant, *Bioresource Tecnology*, v. 81, p. 25-32, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00105-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00105-5)

RÖLLIN, H. B., NOGUEIRA, C. M. C. A., Manganese Environmental Pollution and Health Effects, 2011, p. 617-629. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11530-1>

RUDI, N. N., MUHAMAD, M. S., CHUAN, L. T., ALIPAL, J., OMAR, S., HAMIDON, N., HAMID, N. H. A., SUMAR, N. M., ALI, R., HARUN, H., Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents, *Heliyon*, v. 6, p. e05049, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>

SAHMOUNE, M. N., Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions, *Microchemical Journal*, v. 141, p. 87-95, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.009>

SAMPAIO, J. A., AND PENNA, M. T. M. Manganês – CVRD/Mina do Azul. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J. A.; Luz, A. B. da e Lins, F. F.(Editores). Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT, p. 49-60, 2001.

SANTAMARIA, A.B. Manganese exposure, essentiality and toxicity. *Indian Journal of Medical Research*, v. 128, p.484–500, 2008.

SANTOS, D. K. F., RUFINO, R. D., LUNA, J. M., SANTOS, V. A., SARUBBO, L. A., Biosurfactants: Multifunctional Biomolecules of the 21st Century, *Int. J. Mol. Sci.*, v. 17, p. 401, 2016. doi: [10.3390/ijms17030401](https://doi.org/10.3390/ijms17030401)

SHARIFIFARD, H., SHAHRAKI, H. Z., REZVANPANA, E., RAD, S. H., A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process, *Bioresource Technology*, v. 270, p. 562-569, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.094>

SHAO, N., LI, S., YAN, F., SU, Y., LIU, F., ZHANG, Z., An all-in-one strategy for the adsorption of heavy metal ions and photodegradation of organic pollutants using steel slag-derived calcium silicate hydrate, *Journal of Hazardous Materials*, v. 382, p. 121120, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121120>

SARANYA, M., LATHA, S., GOPAL REDDI, MR., GONATHI, T., SUDHA, P. N., ANIL, S., Adsorption Studies of Lead(II) from aqueous solution onto Nanochitosan /Polyurethane /Polypropylene glycol ternary blends, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 1436-1448, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.004> SAHMOUNE, M. N., Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions, *Microchemical Journal*, v. 141, p. 87-95, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.009>

[org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.004](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.004)

SARAVANAN, V., AND S. VIJAYAKUMA., Biosurfactants-Types, Sources and Applications, *Research Journal of Microbiology*, v. 10, p. 181–192, 2015. doi:10.3923/jm.2015.181.192.

SHAMI, R. B., SHOJAEI, V., KHOSHDAST, H., Efficient cadmium removal from aqueous solutions using a sample coal waste activated by rhamnolipid biosurfactant, *Journal of Environmental Management*, v. 231, p. 1182 – 1192, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.126>

SHEKHAR, S., SUNDARAMANICKAM, A., BALASUBRAMANIAN, T., Biosurfactant Producing Microbes and Their Potential Applications: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, p. 1522–1554, 2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.955631>

SILVA, S. N. R. L., FARIAS, C. B. B., RUFINO, R. D., LUNA, J. M., SARUBBO, L. A., Glycerol as substrate for the production of biosurfactant by *Pseudomonas aeruginosa* UCP0992, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 79, p. 174-183, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.03.050>

SU, Z., ZHANG, H., GAO, Y., HUO, L., BA, X., Coumarin-anchored halloysite nanotubes for highly selective detection and removal of Zn(II), *Chemical Engineering Journal*, v. 393, p. 124695, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124695>

SUN, Y., LI, H., GUO, G., SEMPLE, K. T., JONES, K.C., Soil contamination in China: Current priorities, defining background levels and standards for heavy metals, v. 251, p. 109512, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109512>

SUN, X., HAO, H., LIU, Z., ZHAO, F., Insights into the global flow pattern of manganese, Resources Policy, v. 65, p. 101578, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101578>

TANG, J., HE, J., XIN, X., HU, H., LIU, T., Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment, Chemical Engineering Journal, v. 334, p. 2579-2592, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.010>

TEBO, B. M., BARGAR, J. R., CLEMENT, B. G., DICK, G. J., MURRAY, K. J., PARKER, D., VERITY, R., WEBB, S. M., Biogenic Manganese Oxides: Properties and Mechanisms of Formation, Earth Planet. Sci., v.32, p. 287-328, 2004. [doi:10.1146/annurev.earth.32.101802.120213](https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120213)

THOMPSON, F., DE OLIVEIRA, B. C., CORDEIRO, M. C., MASI, B. P., RANGEL, T. P., PAZ, P., FREITAS, T., LOPES, G., SILVA, B. S., CABRAL, A.S., SOARES, M., LACERDA, D., VERGILIO, C. S., LOPES-FERREIRA, M., LIMA, C., THOMPSON, C., DE REZENDE, C. E., Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of Paraopeba River, Science of The Total Environment, v. 705, p.135914, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135914>

TIAN, T., BAI, Z., WANG, B., ZHAO, S., ZHANG, Y., Facile fabrication of polyacrylic acid functionalized carboxymethyl chitosan microspheres for selective and efficient removal of Ni(II) from multicomponent wastewater, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, p. 124676. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124676>

VARJANI, S., RAKHOLIYA, P., NG, H. Y., TAHERZADEH, M.J., NGO, H. H., CHANG, S., WONG, J. W. C., YOU, S., TEIXEIRA, J. A., BUI, X. T., Bio-based rhamnolipids production and recovery from waste streams: Status and perspectives, Bioresource Technology, v. 319, p. 124213, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124213>

VEERAVALLI, S. S., MATHEWS, A. P., Continuous fermentation of xylose to short chain fatty acids by *Lactobacillus buchneri* under pH condition, Chemical Engineering Journal, v. 337, p. 764-771, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.100>

WANG, S., ZHANG, T., SU, H., Enhanced hydrogen production from corn starch wastewater as nitrogen source by mixed cultures, Renewable Energy, v. 96, p. 1135-1141, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.072>

WANG, W., XING, Y., QIN, X., LI, X., LIU, S., LUO, X., HUANG, Q., CHEN, W., A manganese-oxidizing bacterial consortium and its biogenic Mn oxides for dye decolorization and heavy metal adsorption, Chemosphere, v. 253, p. 126627, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126627>

WU, L. M., LAI, L., LU, Q., MEI, P., WANG, Y. Q., CHENG, L., LIU, Y., Comparative studies on the surface/interface properties and aggregation behavior of mono-rhamnolipid and di-rhamnolipid, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.181, p.593-601, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.06.012>

XIA, L., LU, Y., MENG, H., LI, C., Preparation of C-MOx nanocomposite for efficient adsorption of heavy metal ions via mechanochemical reaction of CaC₂ and transitional metal oxides, *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, p.122487, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122487>

XU, C., HE, S., LIU, Y., ZHANG, W., LU, D., Bioadsorption and biostabilization of cadmium by *Enterobacter cloacae* TU, *Chemosphere*, v.173, p. 622-629, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.005>

XU, N., BAO, M., SUN, P., LI, Y., Study on bioadsorption and biodegradation of petroleum hydrocarbons by a microbial consortium., *Bioresource Technology*, v.149, p. 22-30, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.024>

XU, C., HE, S., LIU, Y., ZHANG, W., LU, D., Bioadsorption and biostabilization of cadmium by *Enterobacter cloacae* TU, *Chemosphere*, v. 173, p. 622-629, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.005>

XU, S., LI, X., SUI, G., DU, R., ZHANG, Q., FU, Q., Plasma modification of PU foam for piezoresistive sensor with high sensitivity, mechanical properties and long-term stability, *Chemical Engineering Journal*, v. 381, p. 12266, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122666>

YANG, X., GUO, N., YU, Y., LI, H., XIA, H., Y, H., Synthesis of magnetic graphene oxide-titane composites for efficient removal of Pb(II) from wastewater: Performance and mechanism, *J. Environ. Manage.*, v. 256, p. 109943, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109943>

YANG, R., WANG, H., SHI, M., JIANG, Y., DANG, Y., SHI, L., Biosurfactant rhamnolipid affects the desorption of sorbed As(III), As(V), Cr (VI), Cd(II) and Pb(II) on iron (oxyhydr)oxides and clay minerals, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 153, p. 105019, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105019>

YANG, R., WANG, B., LI, M., ZHANG, X., LI, J., Preparation, characterization and thermal degradation behavior of rigid polyurethane foam using a malic acid based polyols, *Industrial Crops & Products*, v. 136, p. 121-128, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.073>

YANG, Z., SHI, W., YANG, W., LIANG, L., YAO, W., CHAI, L., GAO, S., LIAO, Q., Combination of bioleaching by gross bacterial biosurfactants and flocculation: A potential remediation for the heavy metal contaminated soils, *Chemosphere*, v. 206, p. 83-91, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.166>

YOUNGWILAI, A., KIDKHUNTHOD, P., JEARANAIKOON, N., CHAIPRAPA, J., SUPANCHAIYAMAT, N., HUNT, A. J., NGERNYEN, Y., RATPUKDI, T., KHAN, E., SIRIPATTANAKUL-RATPUKDI, S., Simultaneous manganese adsorption and biotransformation by *Streptomyces violarius* strain SBP1 cell-immobilized biochar, Science of the Total Environment, v. 713, p. 136708, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136708>

YU, B., WANG, X., DONG, K. F., XIAO, G., MA, D., Heavy metal concentrations in aquatic organisms (fishes, shrimp and crabs) and health risk assessment in China, Marine Pollution Bulletin, v.159, p. 111505, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111505>

ZHAO, S., MENG, Z., FAN, X., JING, R., YANG, J., SHAO, Y., LIU, X., WU, MI., ZHANG, Q., LIU, A., Removal of heavy metals from soil by vermiculite supported layered double hydroxides with three-dimensional hierarchical structure, Chemical Engineering Journal, v.390, p. 124554, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124554>

ZHAO, X.M., YAO, L.A., MA, Q.L., ZHOU, G.J., WANG, L., FANG, Q.L., XU, Z.C., Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China: Implication on water quality management after pollution accident, Chemosphere, v. 194, p. 107-116, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.127>

ZENG, Z., LIU, Y., ZHANG, H., XIAO, R., ZENG, G., LIU, Z., CHENG, M., LAI, C., ZANG, C., LIU, G., QIN, L., Mechanisms for rhamnolipids-mediated biodegradation of hydrophobic organic compounds, Science of the Total Environment, v. 634, p. 1- 11, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.349>

ZHOU, D., KIM, D.G., KO, O.S., Heavy metal adsorption with biogenic manganese oxides generated by *Pseudomonas putida* strain MnB1, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 24, p. 132-139, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.020>

ZHOU, L. C., LI, Y.F., BAI, X., ZHAO, G. H., Use of microorganisms immobilized on composite polyurethane foam to remove Cu(II) from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, v. 167, p.1106–1113, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.118>

ZHU, Y., FAN, W., ZHOU, T., LI, X., Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms, Science of the Total Environmental, v. 678, p. 253-266, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.416>