

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Revisão acerca da utilização de microrganismos na
biorremediação de rejeitos industriais contendo metais
pesados**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Machado Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luiz Antonio Rodrigues Elias

Secretário-Executivo

Luiz Fernando Schettino

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Antônio Rodrigues Campos

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Mineraias

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Mineraias

José da Silva Pessanha

Coordenador de Administração

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Zuleica Carmen Castilhos

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-61121-30-3

STA - 43

Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados

Judith Liliana Solórzano Lemos

Engenheira Química, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Pesquisadora/Bolsista PCI do CETEM/MCT

Marion Cony Carlos

Bióloga pela UFRRJ, Estagiária de Nível Superior do CETEM/MCT

Yaci Pira-Tatá Maria Marcondes Farias

Estudante de Biologia das Faculdades Integradas Maria Thereza, Bolsista de Iniciação Científica do CETEM/MCT

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Engenheiro Químico, M.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

CETEM/MCT

2008

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Coordenação Editorial

Vera Lúcia Espírito Santo Souza

Programação Visual

Marion Cony Carlos

Editoração Eletrônica

Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados / Judith Liliana Solorzano Lemos et al. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

65p. (Série Tecnologia Ambiental, 43)

1. Rejeitos industriais. 2. Metais Pesados. 3. Biorremediação. 4. Microrganismos. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Lemos, Judith Liliana S. III. Série

CDD – 628.5

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1 Metais Pesados, Aspectos sobre o seu Emprego e as suas Implicações na Saúde Humana	14
2.2 Biorremediação	25
2.3 Mecanismos de Captação dos Metais	28
3 ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS REFERENTES À REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	35
3.1 Processos Utilizados pelos Microrganismos para remoção de metais pesados	35
3.2 Citologia dos Fungos	37
3.3 Exemplos de Microrganismos Utilizados na Remediação de Rejeitos Industriais	39
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

RESUMO

A rápida expansão e sofisticação crescente de diferentes setores industriais, especialmente nos últimos trinta anos, têm-se traduzido num incremento da quantidade e complexidade de resíduos tóxicos produzidos. Desta forma, o descarte de efluentes que contém metais pesados fora dos padrões da legislação ambiental vigente, bem como a sua incorreta manipulação nos diversos ecossistemas naturais, ocasionam danos inevitáveis ao meio ambiente. Visto que os cátions metálicos, mesmo em baixas concentrações, podem tornar-se tóxicos para os seres vivos, faz-se imprescindível a pesquisa de métodos para: (i) diminuir os níveis de contaminação causados pela presença de metais pesados e radionuclídeos em efluentes líquidos, e (ii) para atender à legislação que, geralmente, estabelece limites de descarte, visando minimizar os efeitos poluidores sobre o meio ambiente.

Dentre os processos de tratamento aplicáveis na descontaminação de áreas afetadas merecem especial atenção os que utilizam técnicas convencionais de remoção como o de precipitação, troca iônica, adsorção, complexação, e oxidação/redução, entre outros. No entanto, os processos podem não ser efetivos, especialmente quando a concentração dos metais está abaixo de 100 mg L⁻¹. Por outro lado, muitos microrganismos, incluindo bactérias, algas e fungos, possuem capacidade para interagir com metais pesados por meio de suas células, substâncias poliméricas extracelulares, parede celular e polisacarídeos. Desta forma, afetam a especiação dos metais, por causa de sua capacidade efetiva ou mediadora nos processos de mobilização ou imobilização, que influenciam o equilíbrio das espécies metálicas entre as fases solúveis e insolúveis. A importância dessa nova tecnologia é evidente devido ao baixo

custo dos sistemas que empregam biomassas e à alta eficiência dos microrganismos para capturar metais de soluções aquosas em baixas concentrações.

Este trabalho visa fazer uma compilação bibliográfica e, a partir dela, avaliar criticamente e explicar alguns dos mecanismos de interação metais-microrganismos, assim como a aplicação de métodos biológicos para a remediação de áreas contaminadas. Busca, ainda, além de identificar microrganismos com melhor potencial de remoção de metais, apontar para futuras aplicações em biorremediação.

Palavras-chave

Tratamentos biológicos, metais pesados, remediação

ABSTRACT

The fast expansion and increasing sophistication of different industrial sectors, especially in the last thirty years, have expressed an increment of the amount and complexity of the produced toxic residues. In such way, the discarding of effluents that contain heavy metals out of the standards of the effective ambient legislation, as well as metals incorrect manipulation in diverse natural ecosystems, causes inevitable damages to the environment. Since metallic cations, in low concentrations, can become toxic for the alive beings. Therefore, is essential to research for methods to diminish the levels of contamination caused by the presence of heavy metals and radionuclides in liquid effluents, to be in accordance with the legislation that generally establishes the limits aiming at to minimize the effect on the environment.

Amongst the processes applicable in the decontamination of affected areas, the ones that deserve special attention are those using conventional techniques of removal as precipitation, ionic exchange, adsorption, complexation, and oxidation/reduction. However, those methods can not be effective, especially when the concentration of the metal is below of 100 mg L⁻¹. On the other hand, many microorganisms, including bacteria, seaweed and fungi, possess capacity to interact with heavy metals by means of its cells, extracellular polymeric substances, cellular wall and polysaccharide products. In such a way microorganisms affecting the metal speciation stems from their ability to effect or mediate mobilization or immobilization processes that influences the balance of the metallic species between the soluble and insoluble phases. The importance of this new technology is evident because of the low cost of systems using biomasses

and the high efficiency of the microorganisms to capture metals of aqueous solutions in low concentrations.

This work aims at to explore the metals-microorganisms interaction mechanisms, as well as, the application of some remediation methods in contaminated areas, as well as to identify microorganisms with better potential for metal removal for future application in bioremediation.

Keywords

Biological treatments, heavy metals, remediation

1 | INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico e industrial há uma constante preocupação no mundo atual motivado pela liberação de resíduos industriais metálicos, pois podem causar danos em todo o ecossistema.

Em 1993, as reservas de níquel e zinco eram de aproximadamente 71 milhões e 90 milhões de toneladas, respectivamente. Apesar da aparente abundância é importante ressaltar que a crescente depleção de minérios silicatados de alto teor, leva à obtenção dos referidos metais a partir de minérios de baixo teor.

Neste contexto os microrganismos podem contribuir na extração de metais, a partir dos minérios carbonáceos de baixo teor, provenientes de rejeitos de mineração, bem como de metais contidos em matérias-primas secundárias e ainda de escórias (Burgstaller e Schinner, 1993). Dentre as vantagens para a extração de metais de rejeitos industriais, utilizando microrganismos, em comparação com os métodos convencionais, podem ser destacados: o menor consumo de energia e menor efeito poluidor (Burgstaller *et al.*, 1992).

Alguns métodos biológicos, mecânicos e químicos foram também desenvolvidos para a purificação da água e operações de recuperação de metais de esgoto (Mercier *et al.*, 2001; Thaveemaitree *et al.*, 2003). De acordo com Gázsó (2001), técnicas convencionais de remoção de metais tóxicos (ex: troca iônica, precipitação e eletroquímica) podem não ser efetivas, especialmente quando a concentração do metal está abaixo de 100 mg L^{-1} (Volesky, 1990). Portanto, o uso de microrganismos na remoção de metais de esgotos contaminados, de efluentes e resíduos da mineração, bem como de outros rejeitos industriais, é, de maneira geral, consi-

derado promissor para remediar as contaminações decorrentes dos metais pesados (Nourbakhsh *et al.*, 2002).

As explorações acerca de novos nichos ecológicos expandem o conhecimento sobre o domínio microbiano e ajudam a encontrar soluções necessárias em diversos campos. Sítios contaminados representam nichos ecológicos nos quais uma poluição histórica pode resultar em uma incomum biodiversidade microbiana.

É fato que a pressão ambiental é exercida na forma de diversos parâmetros fundamentais, como: abundância e diversidade microbiana, reciclagem de nutrientes, bem como cadeias alimentares. Esses nichos, caminhos e redes metabólicas foram desenvolvidos como respostas adaptadas às condições drásticas, as quais podem vir a representar uma solução de descontaminação para as áreas poluídas (Sprocati *et al.*, 2006).

Os microrganismos são capazes de afetar a especiação dos metais, por causa de sua capacidade ativa ou mediadora nos processos de mobilização ou imobilização, que influenciam o equilíbrio das espécies metálicas entre as fases líquida e sólida (Gadd, 2004). A capacidade que os solos apresentam em atenuar naturalmente os impactos, por meio de processos biológicos, químicos e físicos, pode ser utilizada na remediação de solos contaminados, sendo, pois, conhecida com o nome de atenuação natural (Pérez, 2006).

Muitos microrganismos, incluindo bactérias, algas e fungos, possuem a capacidade de remover metais pesados do meio ambiente. A capacidade de remoção, assim como os mecanismos de acumulação, podem variar amplamente, de acordo com a espécie microbiana, ou até mesmo com a linhagem. Por outro lado, células, produtos excretados, parede celular e polissacarídeos têm potencial para remover metais de soluções que os contém. Fatores externos como pH, temperatura,

ausência ou presença de nutrientes e outros metais também influenciam no mecanismo atuante e, conseqüentemente, na eficiência e seletividade de acumulação (Nakagima e Sakaguchi, 1986; Crist *et al.*, 1988; Cotoras *et al.*, 1992; Faison *et al.*, 1990; Kuhn e Pfister, 1990).

2 | FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 | Metais pesados, aspectos sobre o seu emprego, toxicidade e as suas implicações na saúde humana

A dissolução de metais pesados que escapam no meio ambiente pode acarretar sérios problemas de contaminação. O controle das descargas de metais pesados e a remoção de metais tóxicos de rejeitos líquidos têm se convertido numa séria preocupação, especialmente para as indústrias químicas.

Os metais pesados compreendem 40 elementos com densidade superior a 5 g/cm^3 . Alguns, como ferro, em pequenas quantidades, são elementos essenciais ao crescimento tanto de organismos procariotas quanto de eucariotas (Hughes e Poole, 1989). No entanto, outros, como o cádmio, não possuem função biológica conhecida (Gadd, 1992b) e são extremamente tóxicos, mesmo em concentrações muito baixas.

O controle da emissão de resíduos por meio de normas, definidas em Leis e Decretos, resulta da preocupação mundial com os efeitos nocivos do uso indiscriminado de produtos químicos tóxicos e de seu descarte para o meio ambiente.

Os efluentes das indústrias do setor mineral e metal-mecânico, em particular os efluentes de plantas de acabamento superficial, contêm alta concentração de metais dissolvidos. De acordo com Volesky (2001), os metais que mais preocupam e representam um risco ambiental são em ordem de prioridade: cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, cobalto, cobre, níquel, zinco e alumínio.

Na sequência faz-se um relato de alguns dos metais mais comumente encontrados como contaminantes na natureza e as suas implicações na saúde humana.

2.1.1 | Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre (8,13%). É utilizado em muitas aplicações, como: na decoração, em linhas de transmissão elétricas, no revestimento de espelhos de telescópio, na fabricação da folha de alumínio, que é utilizada na embalagem de alimentos etc. O metal puro geralmente é usado na construção civil, estrutura de aviões e de automóveis, sinais de trânsito, dissipadores de calor, depósitos e armazéns, em pontes e utensílios de cozinha.

O alumínio tem sido considerado um elemento inerte para o corpo humano. Contudo, a inalação prolongada de particulados de alumínio pode causar irritações pulmonares e fibroses. Ao contrário do cobre e de outros metais, o alumínio não acelera a perda de vitaminas nos alimentos durante o cozimento. O seu uso em utensílios de cozinha está banalizado e não é considerado prejudicial à saúde. Certos compostos de alumínio são utilizados na terapia de úlceras e hiperacidez gástrica, revelando uma toxicidade oral quase inexistente (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01300.html).

2.1.2 | Cádmio

O cádmio é um elemento relativamente raro. A sua abundância na litosfera está estimada em cerca de 0,5 partes por milhão. Não existem fontes minerais que contenham cádmio em quantidades comerciais, sendo assim este metal é obtido sempre como produto secundário da extração de outros elementos.

A principal aplicação do cádmio consiste na eletrodeposição de uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando assim a resistência desses objetos à corrosão atmosférica. É também utilizado na fabricação de pilhas e baterias de níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais. Podem formar ligas que são usadas em trabalhos de soldagem,

condutores elétricos e joalheria. Devido à sua grande capacidade de absorção de nêutrons térmicos é utilizado na forma de barras de grafite com cádmio para controlar o processo de fissão nas centrais nucleares. Na indústria eletrônica, o cádmio é usado na fabricação de telas de televisão, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e04800.html).

O cádmio é um elemento não-essencial para os organismos (Strobel *et al.*, 2001), além de ser considerado um dos metais mais tóxicos. A sua principal via de absorção ocorre pela inalação nos meios industriais ricos em fumos e poeiras de cádmio. Uma simples exposição a elevadas concentrações de óxido de cádmio pode causar graves irritações pulmonares ou mesmo a morte. Devem ser tomados cuidados especiais em ambientes industriais que produzem este elemento (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e04800.html).

2.1.3 | Chumbo

O chumbo não é um elemento abundante, ficando aquém das proporções relativas às de outros metais como o alumínio, ferro, magnésio, titânio, níquel etc. No entanto, é mais abundante que cobalto, estanho, cádmio e ouro.

O chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria, sendo a sua principal aplicação na fabricação de baterias elétricas para veículos automotivos. A existência de diversas ligas de chumbo permite a sua ampla utilização na indústria, bem como no revestimento de certos cabos elétricos.

De um modo geral, os compostos de chumbo são nocivos para os animais. Porém, o chumbo e o sulfato de chumbo são muito pouco absorvidos, sendo considerados praticamente inócuos. No entanto, alguns dos seus sais solúveis, como cloreto, nitrato e acetato, são venenos muito ativos. A principal causa de in-

toxicação com chumbo é a exposição a vapores e poeiras dos seus compostos. Os sintomas de intoxicação são: desconforto intestinal, fortes dores abdominais, diarreia, perda de apetite, náuseas, vômitos e câibras.

Sabe-se que algumas plantas têm a capacidade de absorver e acumular chumbo, que se mostra inofensivo às mesmas. Desta forma, os animais que se alimentam destas plantas podem ingerir o chumbo e, neste caso, sofrer uma intoxicação. Por esta razão, não se utilizam compostos de chumbo em pesticidas ou inseticidas (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e08200.html).

2.1.4 | Cobalto

O cobalto é um elemento menos abundante que o cobre, o níquel e o zinco, estando distribuído nas rochas, no mar, em águas minerais, no carvão, nos meteoritos e em atmosferas estelares. Praticamente todo o cobalto que se produz no mundo provém do tratamento de minérios complexos provenientes de outros elementos, normalmente de cobre e níquel.

O cobalto e os seus compostos têm variadíssimas aplicações. São largamente usados, quer em laboratório, quer na indústria como catalisadores, sendo muito utilizados na indústria petrolífera. O Co 60 constitui atualmente a fonte de radioatividade mais utilizada, sendo também empregado na esterilização a frio de substâncias alimentares. Além das aplicações anteriores, os derivados do cobalto têm emprego em cerâmica, vidraria, na fabricação de esmaltes (sua mais antiga aplicação), na fabricação de numerosas ligas de aços especiais e na preparação de sais para a agricultura (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02700.html).

O cobalto faz parte do grupo dos oligoelementos indispensáveis ao desenvolvimento e crescimento da maior parte dos

animais. Em particular, entra na composição da vitamina B12 ou cobalamina, antianêmica.

A inalação da poeira e das emanações de cobalto é associada a uma incidência aumentada de doenças pulmonares. Se ingerido torna-se tóxico e tem efeito cumulativo no organismo. Em contato com a pele, causa irritação. Em exposição repetitiva, causa diminuição da atividade da glândula tireóide (www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/nitrato%20cobalto.htm).

2.1.5 | Cobre

A atual indústria de cobre depara-se com numerosos competidores, pelo fato de este elemento ser tecnologicamente superado por outros materiais, como o alumínio, o aço ou os plásticos.

É usado intensivamente como catalisador; branqueador, na indústria petrolífera; mordente, em tinturaria; agente oxidante, em corantes. Tem também aplicação como fungicida, na pintura de cascos de navios, de madeira ou aço; como inseticida e aditivo dos solos, para evitar que as deficiências de cobre afetem as colheitas. O metal é utilizado na cunhagem de moedas, fabricação de tubos de canalização, peças decorativas etc.

Este elemento desempenha igualmente um papel importante no metabolismo animal. Um homem adulto necessita de 2mg de cobre por dia, sendo que o corpo possui cerca de 100 a 150mg do elemento. A falta de cobre na dieta animal pode provocar anemia, diarreia e distúrbios nervosos. Por outro lado, a ingestão excessiva de compostos como o sulfato de cobre pode causar vômitos, câibras, convulsões ou mesmo a morte (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02900.html).

2.1.6 | Cromo

O cromo tem sido largamente usado em várias indústrias como em curtumes, no recobrimento para preservação de madeira, bem como na formação de amálgamas e na cromagem. A poluição associada ao cromo é um problema crescente (Ryan *et al.*, 2002).

O cromo é um metal essencial para os organismos vivos (Anderson, 1997; Cefalu e Hu, 2004). Apresenta uma elevada toxicidade, o que o torna um metal perigoso, mesmo em concentrações muito baixas (20mg l^{-1}) (USEPA, 1998; Cheung e Gu, 2003).

Na natureza (ex: na água e subcamadas do solo), o cromo ocorre em dois estados de oxidação principais: Cr (III) e Cr (VI). O Cr (VI) induz a uma toxicidade crônica variada denominada de acordo com a doença causada: neurotoxicidade, dermatotoxicidade, genotoxicidade, carcinotoxicidade, imunotoxicidade (Bagchi *et al.*, 2002). Os componentes do cromo hexavalente são mil vezes mais citotóxicos e mutagênicos do que os do cromo trivalente (Biederman e Landolph, 1990). O Cr (VI) é altamente solúvel e móvel, enquanto o Cr (III) apresenta baixa solubilidade, sendo facilmente adsorvido na superfície de minerais.

As diferenças no sistema de transporte de membranas, na presença do metal, podem explicar a capacidade dessas duas espécies de cromo de induzir a formação de espécies de oxigênio reativo, que oxidam o tecido. A redução de Cr (VI) para Cr (III), entretanto representa um mecanismo potencial de diminuição da toxicidade associada ao elemento (Bagchi *et al.*, 2001).

2.1.7 | Ferro

O ferro é o mais útil de todos os metais. As suas aplicações, bem como as das suas ligas, na construção metálica de todos os tipos, são muito conhecidas. Os compostos de ferro têm aplicações muito diversas: o sulfato ferroso é usado em tinturaria e como fungicida; o oxalato ferroso é usado em reveladores fotográficos; a limonita e a hematita são usadas como pigmentos, adsorventes e abrasivos; a magnetita é utilizada na fabricação de eletrodos industriais; o nitrato e o cloreto de ferro são usados como mordentes, como hemostáticos e como reagentes industriais, sobretudo na indústria dos corantes, bem como o "azul-da-Prússia" e o "azul-de-Turnbull", que são usados na fabricação de tintas de escrever e outras.

Os compostos carbonilo e nitrosilo de ferro, bem como o ferroceno, têm encontrado freqüente aplicação como catalisadores de muitas reações (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02600.html).

Entre os microelementos, o ferro é o mais bem conhecido com respeito à função biológica que desempenha. É componente dos grupos heme das proteínas transportadoras de oxigênio, mioglobina e hemoglobina e também da proteína transportadora de elétrons das mitocôndrias, o citocromo C. Muitas enzimas importantes, como a citocromo oxidase, a catalase e a peroxidase, possuem o heme como grupo prostético. Outras ferroenzimas, como o NADH desidrogenase e a ubiquinase, utilizam o ferro, mas não na forma heme (Lehninger, 1991). O excesso de ferro no organismo cria depósitos do metal, que podem levar à formação de lesão hepática (cirrose), diabetes mellitus bem como à pigmentação da pele (www.msd-brazil.com/msd43/m_manual/mm_sec_12_135.htm).

2.1.8 | Manganês

O manganês encontra-se vastamente distribuído na crosta terrestre. A principal aplicação do manganês puro é na fabricação de ligas de ferro-manganês, mas também em ligas não ferrosas com alumínio e magnésio, cobre, níquel e zinco e, ainda, na fabricação do aço. Também é utilizado na fabricação de pilhas, na preparação da hidroquinona a partir da anilina, em fertilizantes, na fabricação de tintas e vernizes, em tinturaria e em cerâmica. O permanganato de potássio é um composto de cor púrpura, com propriedades fortemente oxidantes, que se utiliza, sobretudo, como desinfetante e, ainda, no tratamento de água, na purificação do ar e na preparação de certos compostos orgânicos como, por exemplo, a sacarina.

É um elemento essencial à vida animal e vegetal, que faz parte da constituição de certas enzimas e, provavelmente, condiciona a utilização de certas vitaminas (B1). Por estas razões, é freqüentemente adicionado a fertilizantes e a preparados vitamínicos farmacêuticos (glicerofosfato e hipofosfito manganoso). A sua deficiência provoca a diminuição de clorofila nas plantas (que adquirem um aspecto amarelado) e perturbações nos tecidos ósseos dos animais. Os compostos de manganês, genericamente, não são considerados tóxicos. Contudo, as propriedades oxidantes de alguns permanganatos podem causar irritação da pele e a inalação dos seus vapores pode ser bastante prejudicial (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/element02500.html).

2.1.9 | Mercúrio

A maior parcela do mercúrio empregado pelas indústrias destina-se à montagem de equipamentos elétricos e em dispositivos de controle, em que a estabilidade, fluidez, elevada densidade e condutividade elétrica são essenciais. Este metal tam-

bém se aplica com restrições rigorosíssimas na agricultura (como fungicida e bactericida), em preparações dentárias, na preparação eletrolítica de cloro e soda cáustica, em fármacos etc (Azevedo, 2003).

Os compostos de mercúrio têm uma aplicação mais limitada que o metal. O cloreto mercurioso (calomelano), por exemplo, é um dos fármacos mais antigos que se conhece, tendo sido utilizado por um longo tempo como anti-séptico. Por outro lado, o óxido vermelho de mercúrio é usado em baterias de mercúrio, sendo que o cloreto mercúrico impede ataques de fungos em sementes e bulbos e serve para amalgamar alumínio, zinco e outros metais (Azevedo, 2003).

O metilmercúrio é a espécie mais tóxica de mercúrio que existe, e o interesse em seu estudo deve-se, principalmente, à capacidade de ser bioacumulado pela adsorção em corpos d'água superficiais, mediante a ingestão de alimentos, principalmente peixes. Nos sedimentos, o metilmercúrio é consideravelmente mais tóxico que o mercúrio inorgânico. Particulados ricos em Hg^{2+} são transportados para o sedimento, no qual o metal pode ser metilado por bactérias sulfato redutoras. Em adição à metilação, as bactérias presentes no sedimento podem também desmetilar o metilmercúrio, via reação reversa. O balanço de metilação e desmetilação determina se um ambiente atuará como fonte ou sumidouro de metilmercúrio. Os sintomas decorrentes da exposição ao metilmercúrio são de origem neurológica e consistem em distúrbios visuais, baixa coordenação para andar, insensibilidade na pele, dor nos nervos, perda de audição, dificuldade na articulação das palavras, deterioração mental, tremor muscular, distúrbio da motilidade, síndrome de Hunter-Hussel e, nos casos de exposição grave, paralisia e morte (Baird, 1995).

Em 1997, registrou-se uma tragédia ocorrida com a pesquisadora americana, Karen Wetterhahn, da Universidade de Dartmouth. Ela morreu contaminada, alguns meses após uma ou duas gotas de dimetilmercúrio puro terem atravessado as luvas de látex utilizadas pela pesquisadora em experimento usando o composto (Bisinoti e Jardim, 2004; Azevedo, 2003).

A principal via de absorção de mercúrio, pelo corpo humano, é a respiratória. No entanto, o mercúrio também pode ser absorvido por contato com a pele, ou por meio do sistema gastrointestinal. Dentre os principais sintomas de intoxicação provocados pelo mercúrio estão as fortes dores de garganta, tremuras e desconforto intestinal. Outras indicações de contato com o mercúrio são: irritabilidade, alterações comportamentais ou mesmo crises nervosas. O elemento e os seus compostos devem ser manipulados com bastante cuidado, recomendando-se o uso de luvas impermeáveis e óculos protetores (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e08000.html).

2.1.10 | Níquel

Estima-se que, na crosta terrestre, o níquel não exceda a proporção de 0,01%, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra. Contudo, existem relativamente poucos depósitos de níquel que justifiquem a sua exploração.

O níquel não ocorre como metal nativo. Os seus principais minérios são aqueles que contêm sulfetos e silicatos. Devido à proximidade do ferro e do cobalto, na tabela periódica, as propriedades do níquel e destes elementos são bastante semelhantes.

O níquel e os seus compostos não são espécies consideradas muito tóxicas. Pensava-se que a ingestão de alimentos preparados com utensílios de cozinha feitos de ligas de níquel fosse perigosa, no entanto, investigações cuidadosas mostra-

ram que isso não acontece (nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02800.html).

A sensibilidade ao níquel é bastante comum, já que vários produtos contêm esse agente na sua fórmula. Estima-se que 15% das mulheres e entre 2 a 5% dos homens no mundo são alérgicos ao metal. De 30 a 40% das pessoas alérgicas podem desenvolver uma grave inflamação da pele. O níquel, além de ser utilizado na fabricação de moedas, também é utilizado na fabricação das bijuterias, jóias, tesouras, pregos, canetas, pinças, enfim, uma infinidade de produtos que utilizamos no dia-a-dia. As lesões causadas por este metal aparecem nos locais que entram em contacto com os produtos. Assim sendo, é comum observarmos, por exemplo, uma vermelhidão à volta do pescoço daqueles que usam fios feitos com níquel ou uma alergia no lóbulo da orelha provocada pelos brincos que contêm níquel (Martins, 2001).

Dadas as características alergênicas do metal, há a produção de peças de folheado e de bijuteria que não levam níquel em seu processo de produção. Camadas de bronze podem substituir o papel do níquel, que é evitar a migração do cobre para a camada de ouro, tornando-a avermelhada. Após as camadas de preparação (cobre e níquel), parte-se às camadas de metais mais nobres, como o ouro, prata e ródio (Santos *et al.*, 2005).

2.1.11 | Zinco

É considerado um elemento essencial para a saúde do ser humano, sendo que a sua participação em diversos processos metabólicos tem sido bem documentada. Contudo, poderá existir uma potente toxicidade gastrointestinal por causa de uma constante acumulação deste metal no corpo humano (Walsh *et al.*, 1994).

O zinco é um dos metais mais encontrados nos efluentes das indústrias de galvanização, eletrodeposição, chapeamento (por meio de eletrólise), fábricas de baterias e outras indústrias metalúrgicas. Na sua forma metálica, tem uma limitada biodisponibilidade e não apresenta nenhum risco ecológico. Entretanto, o zinco pode reagir com outras substâncias químicas, como ácidos e oxigênio, para formarem compostos que podem se tornar potencialmente tóxicos (Radhika *et al.*, 2006). Além disso, o zinco pode apresentar sérios riscos à saúde humana, se ingerido além do recomendado pela RDA (100-300 mg Zn/dia), como: náuseas, vômito, problemas gastrointestinais, letargia, fadiga e alterações na resposta imune (Fosmire, 1990).

2.2 | Biorremediação

O mecanismo bioquímico microbiano não consiste na degradação do átomo contaminante, mas na mudança do estado de oxidação do metal, permitindo a sua detoxificação. Independentemente das reações que ocorrem, provavelmente, o metal ainda permanecerá no local, pois sabe-se que as bactérias possuem capacidade para concentrar ou remover os mesmos, seja em forma de precipitados ou de substâncias voláteis, transformando as espécies em compostos menos tóxicas e mais facilmente disponíveis. Em outras palavras, os microrganismos podem apenas alterar a especiação dos contaminantes e convertê-los em formas não-tóxicas (Singh e Cameotra, 2004).

Segundo Piana (2001), esta troca no estado de oxidação permite que várias estratégias de biorremediação sejam seguidas:

- a) metal se torna menos solúvel e precipita, o que permite que esteja menos disponível para os organismos do ambiente.

- b) Torna-se mais solúvel, o que facilita sua remoção pela permeação através da sua membrana celular.
- c) Permite que possa haver uma volatilização do elemento e/ou do composto.
- d) Converte-se em um produto menos tóxico para os organismos do meio.

A remediação de um solo contaminado com cátions metálicos tóxicos tem empregado, convencionalmente, técnicas que incluem a escavação e o depósito em aterros sanitários ou, ainda, o recobrimento do sítio contaminado. Essas tecnologias tradicionais, além de não serem capazes de remediar realmente os solos, são muito caras (Mulligan *et al.*, 2001). Recentemente, a busca por tecnologias inovadoras tem sido direcionada para a aplicação da biorremediação. Por esse motivo, as tecnologias que utilizam microrganismos e bioissorventes, de um modo geral, para remover metais pesados a partir de esgotos têm sido largamente estudados (Bruins *et al.*, 2000; Sağ *et al.*, 2003).

2.2.1 | Aplicação da biorremediação

Segundo Martins *et al.* (2003), assim que é constatada a ocorrência de uma contaminação dá-se início à investigação das formas de remediação possível, consistindo o primeiro passo na identificação dos poluentes. A Tabela 1 mostra um conhecimento prévio dos graus de dificuldade da biodegradação segundo os agentes contaminantes.

Tabela 1 – Níveis de biometalização

<i>Níveis</i>	<i>Níveis de Biodegradabilidade</i>
#1	Muito Fácil – Derivados de Petróleo (compostos naturais). Exemplos incluem óleo cru, gasolina, óleo diesel.
#2	Fácil – Solventes, preservativos de madeiras, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, resíduos de petróleo, resíduos/ produtos da manufatura química, diversos pesticidas e solventes para tintas. Tricloroetileno (TCE), percloroetileno (PCE), rícloroetano (TCA), Policlorados bifenis (PCBs), complexos de hidrocarbonos aromáticos polinucleares (>5 anéis), trinitrotolueno (TNT), DDT e dioxina.
#3	Difícil – Metais (podem alterar a oxidação, redução e serem tóxicos), sais, compostos altamente insolúveis, óleos sintéticos, betuminosos polimerizados.

Fonte: Martins *et al.*, 2003.

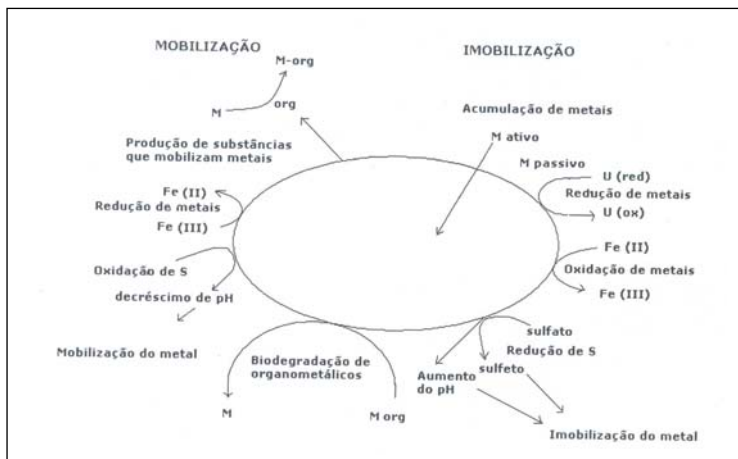
Entretanto, esta aproximação inicial não se restringe à identificação dos poluentes e à determinação do nível de biodegradação dos contaminantes, devendo, ainda, compreender:

- o levantamento do local contaminado quanto às características ambientais — o que abrange as condições de domínio da manipulação *in situ* dos organismos, a acessibilidade, o local, a possibilidade de isolamento e contenção da contaminação;
- avaliação do ecossistema microbiano como um todo — determinação dos microrganismos passíveis de serem utilizados na biorremediação e a resposta esperada do ecossistema;
- tempo requerido para biorremediação vs taxa de transporte do contaminante — ainda que a biorremediação seja possível há de se considerar se o seu tempo de resposta é desejável, haja visto a potencialidade do agente contaminante em se alastrar;

- a biorremediação, por vezes, permite um alastramento maior do contaminante, para, então, se efetivar;
- nem sempre este alastramento é desejável, ainda que se saiba que a biorremediação advirá com o tempo (por exemplo: alcance dos efluentes aos lençóis freáticos e/ ou mananciais de abastecimento);
- fatores econômicos e outros de naturezas não ligadas diretamente aos aspectos tecnológicos, porém importantes quanto à aplicação da biorremediação.

2.3 | Mecanismos de captação dos metais

Segundo Ledin (2000), vários são os mecanismos pelos quais os microrganismos interagem com os metais, conforme resumo na Figura 1.



Fonte: Ledin, 2000.

Figura 1. Interação entre metais e microrganismos

2.3.1 | Mobilização

A mobilização dos metais é a passagem de um estado insolúvel inicial (metais na forma de sulfetos ou óxidos metálicos, por exemplo), correspondente a uma fase sólida, para um estado solúvel final em fase aquosa (Pérez, 2006). Os mecanismos empregados pelos microrganismos podem mobilizar os metais por meio de lixiviação autotrófica e heterotrófica, de quelação por metabólitos e sideróforos microbianos e, ainda, pela metilação, que pode resultar em volatilização. Esses processos podem levar a uma dissolução parcial ou completa de componentes metálicos e minerais insolúveis, incluindo-se nesta condição os óxidos, fosfatos e sulfetos (Gadd, 2004).

a) Lixiviação heterotrófica

Ainda segundo Gadd (2004), os microrganismos podem acidificar seu ambiente pelo efluxo de prótons via as H^+ -ATPases da membrana plasmática, responsáveis pela manutenção do equilíbrio, ou como um resultado da acumulação do dióxido de carbono respiratório. A acidificação pode levar à liberação dos metais por uma série de rotas. O metabolismo heterotrófico como resultado do efluxo de ácidos orgânicos e sideróforos, também podem conduzir à lixiviação. Os ácidos orgânicos podem fornecer suporte tanto para os prótons quanto para os ânions dos complexos metálicos.

Os ânions dos citratos e dos oxalatos podem formar complexos estáveis com um grande número de metais. Muitos citratos de cátions metálicos são altamente móveis e não são facilmente degradáveis. O ácido oxálico também pode atuar como um agente lixiviante para os metais que formam complexos de oxalatos solúveis, incluindo Al e Fe. Ultimamente tem sido demonstrada uma lixiviação efetiva numa variedade de rejeitos, como, por exemplo, solos e lama, filtros de óxidos e poeira, cinzas e materiais de rejeitos eletrônicos. Uma linhagem de

Penicillium simplicissimum foi usada para solubilizar Zn a partir de ZnO insolúvel, contido em um filtro industrial de poeira.

b) Lixiviação autotrófica

A lixiviação autotrófica é, em geral, realizada por bactérias quimiolitotróficas e acidofílicas, que fixam o dióxido de carbono e obtém energia da oxidação de íons ferrosos ou de compostos de enxofre reduzidos. Estes causam a solubilização dos metais por causa da produção de Fe(III) e H₂SO₄.

Os microrganismos envolvidos incluem as bactérias sulfato-oxidantes como, por exemplo, *Acidithiobacillus thiooxidans*, bactérias ferro e sulfato-oxidantes, como *Acidithiobacillus ferrooxidans* e bactérias ferro-oxidantes, como a *Leptospirillum ferrooxidans*. Como resultado da oxidação do enxofre e do ferro, os sulfetos metálicos são solubilizados com o decréscimo do pH do ambiente, resultando, então, na solubilização de outros componentes metálicos. Essa lixiviação de sulfetos pelas espécies de *Acidithiobacillus* e outras bactérias acidofílicas, já está bem estabelecida numa escala industrial.

No contexto da biorremediação, a produção autotrófica de ácido sulfúrico também foi usada para solubilizar metais a partir de lama de esgoto e solos. Assim, bactérias oxidantes de enxofre foram usadas para acidificar um solo e solubilizar metais tóxicos, num processo de dois estágios, sendo a remoção dos metais efetivada a partir da lixívia contaminada com metal (Gadd, 2004).

c) Sideróforos

Os sideróforos apresentam moléculas de baixo peso molecular, sendo considerados agentes quelantes, são ion-férrico específicos, produzidos por microrganismos que crescem em ambientes de baixa concentração de ferro (Benite *et al.*, 2002). Essas moléculas são excretadas pelos microrganismos para

auxiliar na assimilação do ferro (Gadd, 2004). O papel desses compostos é remover ferro do ambiente e tornar esse elemento químico essencial, disponível para a célula microbiana (Benite *et al.*, 2002). A assimilação de ferro pode ser melhorada pela ligação com compostos de ferro, como, por exemplo óxidos de ferro, o que facilita o contato com o substrato de ferro. Embora, primariamente produzidos para obtenção de ferro, os sideróforos também são capazes de se ligar a outros cátions, como o magnésio, manganês, cromo(III), gálio(III) e radionuclídeos, como plutônio(IV). Um método para o tratamento de solo arenoso contaminado por metais é a solubilização de metais mediada por sideróforos, produzidos por *Alcaligenes eutrophus*. Uma vez solubilizados, os metais podem ser absorvidos e/ou precipitados na biomassa, sendo a seguir separada da polpa por floculação (Gadd, 2004).

2.3.2 | Imobilização

A imobilização é definida como a passagem de um estado solúvel inicial em fase aquosa para um insolúvel final em fase sólida (Pérez, 2006). Inúmeros são os processos que levam à imobilização dos metais: a bioissorção e bioacumulação, a associação com peptídeos ligantes de metais, a precipitação metálica por bactérias redutoras de sulfato e a formação de carbonatos e oxalatos. Embora estes processos não tenham a capacidade de remover totalmente os metais pesados, eles podem ser a única maneira de proteger lençóis freáticos e a cadeia alimentar da contaminação.

a) Bioissorção e acumulação intracelular

A bioissorção pode ser definida como uma ação microbiana que ocorre por meio da adsorção de espécies metálicas, valendo-se de mecanismos físico-químicos na superfície celular. Em células vivas, a atividade metabólica também pode influenciar

esse processo por causa da mudança do pH, Eh, nutrientes orgânicos e inorgânicos e dos metabólitos produzidos. Além da sorção que acontece nas superfícies celulares, algumas espécies catiônicas podem ser acumuladas dentro das células, via sistemas de transporte de membrana, variando de acordo com a afinidade e com a especificidade. Uma vez dentro das células, as espécies metálicas podem ser ligadas, precipitadas, localizadas dentro de estruturas ou organelas celulares, dependendo do elemento e do microrganismo (Eccles, 1995; Gadd, 2004).

b) Precipitação metálica por bactérias redutoras de sulfato

Quando ocorre a redução de um metal para um estado redox menor, a mobilidade e a toxicidade também podem ser reduzidas. Esta propriedade facilita o uso desta técnica na biorremediação. Esses processos também podem ser associados a outros mecanismos indiretos de precipitação do metal, como, por exemplo, nos chamados sistemas sulfato-redutores, usando bactérias, nas quais a redução de Cr(VI) pode ser um resultado indireto da redução por Fe^{2+} e do sulfeto produzido. A redução aeróbica ou anaeróbica de Cr(VI) para Cr(III) tem sido estudada usando vários microrganismos, sendo que tanto a abordagem do uso de sistemas de reatores *ex situ* e o tratamento *in situ* têm sido documentado (Lee *et al.*, 2008; Cheung e Gu, 2007; Krishna e Philip, 2005). Algumas das bactérias sulfato-redutoras, como a *Desulfotomaculum reducens*, compartilham propriedades fisiológicas de ambos os grupos de bactérias, tanto sulfato-redutoras como metal-redutoras, e podem crescer na presença de Cr(VI), Mn(IV), Fe(III) e U(IV) como aceptores de elétrons únicos.

As bactérias sulfato-redutoras oxidam compostos orgânicos ou H_2 , conduzindo à redução do sulfato e a produção de sulfeto. Os produtos de solubilidade da maioria dos sulfetos dos metais

pesados são muito baixos, variam entre $4,65 \times 10^{-14}$ (Mn) até $6,44 \times 10^{-53}$ (Hg), ou seja, a moderada geração de sulfeto, por parte das bactérias, pode remover metais até níveis permitidos para o lançamento no corpo receptor e também pode contribuir para a remoção destes ânions e da acidez, em áreas alagadas artificialmente e naturalmente (Jong e Perry, 2003).

Um processo integrando as bactérias redutoras de sulfato com a biolixiviação realizada por bactérias oxidantes de enxofre foi desenvolvido para a remoção de metais tóxicos contaminantes de solos. Neste processo, as bactérias oxidantes de enxofre e ferro foram empregadas para liberar as espécies metálicas dos solos, pela abertura de minerais sulfetados e produção de ácido sulfúrico. Os metais foram liberados na forma de uma solução ácida de ânions sulfato, que permitiu a remoção, dos metais das soluções, quase plenamente, pelas bactérias redutoras de sulfato. Os reatores que empregam biofilme formado por bactérias redutoras de sulfato podem oferecer um meio de intensificação do processo de aprisionamento da solução e de precipitação dos metais, como por exemplo, de Cu e Cd, na superfície do biofilme (Gadd, 2004).

c) Peptídeos ligantes de metais, proteínas, polissacarídeos e outras biomoléculas

É sabido que há um grande número de compostos ligantes de metais, específicos e não-específicos, que são produzidos por microrganismos. Os compostos não-específicos compreendem os ácidos orgânicos simples, álcoois e macromoléculas, polissacarídeos, ácidos húmico e fúlvico (Birch e Bachofen, 1990; Beech e Cheung, 1995; Bridge *et al.*, 1999; Sayer e Gadd, 2001). Dentre as substâncias poliméricas extracelulares, encontra-se uma mistura de compostos polissacarídeos, mucopolissacarídeos e proteínas (Zinkevich *et al.*, 1996), que são produzidos por bactérias, algas e fungos, os quais potencialmente podem se ligar a metais tóxicos (Beech e Cheung, 1995; White

e Gadd, 1998). É reconhecido ainda que os polissacarídeos extracelulares também podem adsorver ou capturar substâncias particuladas, assim como óxidos e sulfetos metálicos precipitados (Flemming, 1995; Vieira e Melo, 1995). Por outro lado, Bender *et al.* (2004) usaram matrizes de cianobactérias livres para remover metais contidos em água, sendo citado que o processo de ligação dos metais foi feito por polissacarídeos complexos (>200.000 Da).

Dentre alguns destes compostos específicos, é aceito que proteínas ligantes de metais de baixo peso molecular (6000-10.000 Da), como as metalotioninas, são produzidas por animais, plantas e microrganismos, em resposta à presença de metais tóxicos (Howe *et al.*, 1997). Da mesma forma, outras proteínas ligantes de metais, fitoquelatinas e peptídeos relacionados, têm sido também identificadas em plantas, algas e diversos microrganismos (Rauser, 1995).

d) Carbonatos e oxalatos

No que tange ao uso de oxalato de cálcio está bem estabelecido que forma três hidratos: o monocíclico monohidratado (whewellita); o tetragonal dihidratado (wedelita) e o tricíclico trihidratado. O oxalato de cálcio, nas formas “di” e “tri” hidratado, é metaestável, enquanto o “mono” é estável (Zolio *et al.*, 2000). Os cristais de oxalato de cálcio são normalmente aliados a fungos simbiotes que estão associados a plantas, a fungos de vida livre e aos patogênicos (Gadd, 1999; Gharieb *et al.*, 1998). Estas reações têm uma importante influência nos processos biogeoquímicos dos solos, agindo como reservatório de cálcio, mas também influenciando na disponibilidade de fosfato. Os fungos também podem produzir outros oxalatos metálicos associados a uma variedade de elementos, bem como a minerais que contém elementos, tais como: Cd, Co, Cu, Mn, Sr e Zn, segundo White *et al.*, (1997); Gadd, (1999) e Sayer *et al.*, (1999).

3 | ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS REFERENTES À REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

3.1 | Processos Utilizados pelos Microrganismos para Remoção de Metais Pesados

Alguns dos processos por meio dos quais os metais podem ser removidos dos efluentes, pela presença de microrganismos, utilizando os referidos processos de imobilização ou detoxificação, por meio da bioissorção e da bioacumulação, foram apresentados em itens anteriores.

Sabe-se que na bioissorção a acumulação de metais pesados, por mecanismos independentes do metabolismo celular, se dá por interações físico-químicas entre o metal e os compostos constituintes da parede celular, de exopolissacarídeos e, ainda, outros materiais associados à face externa da membrana celular.

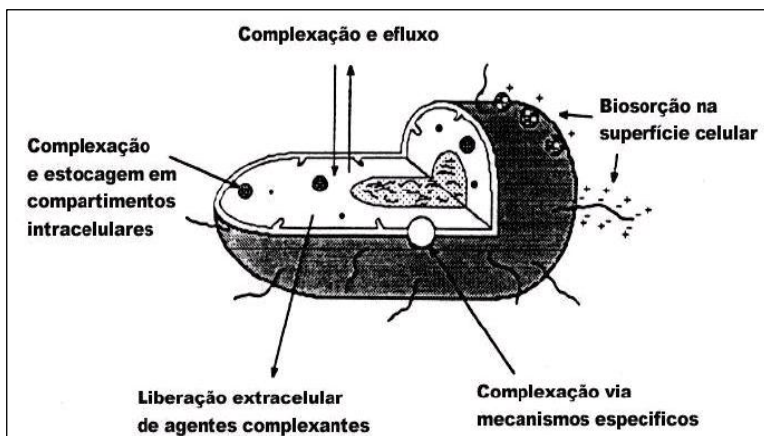
A independência do metabolismo ocorre pelo fato de não ser necessário um gasto energético por parte da célula microbiana, para que haja captação dos íons metálicos. A remoção neste caso pode ocorrer usando tanto células vivas quanto células mortas (Gadd, 1992a). Por outro lado, na bioacumulação o transporte dos cátions de metais pesados através da membrana celular e sua acumulação intracelular são dependentes do metabolismo, ou seja, ocorrem somente em células vivas, capazes de gerar energia.

A remoção de íons metálicos por este tipo de mecanismos é usualmente mais lento que o mecanismo de adsorção físico-químico. Em contrapartida maiores quantidades de metal podem ser acumuladas (Gadd, 1988).

A necessidade de fontes de energia, a presença de inibidores metabólicos, a temperatura e a luminosidade são os principais fatores que afetam este tipo de acumulação (Gadd, 1990 e

Ting *et al.*, 1989). Os mecanismos de transporte envolvidos na acumulação de metais pesados são pouco conhecidos. Uma das possibilidades relacionadas ao acúmulo de metais seria a de que os metais pesados podem ser captados pelos sistemas de transporte intracelular que são essenciais para o desenvolvimento microbiano (Gadd, 1988). Uma vez dentro da célula, os íons metálicos podem se localizar em organelas, ou podem estar ligados a proteínas, deslocando os íons adequados ao funcionamento celular de suas posições originais, prejudicando, assim, as funções metabólicas (Gadd, 1992b).

A Figura 2 mostra um esquema sobre os mecanismos de interação entre metais e células microbianas.



Fonte: Birch e Bachofen, 1990.

Figura 2. Mecanismos de interação entre metais e células microbianas

Existem autores que sugerem como tecnologia alternativa, o emprego de biosurfactantes produzidos pelas bactérias, leveduras e fungos filamentosos, os quais poderiam ser usados para a remediação ambiental de metais pesados de solos, superfícies e águas subterrâneas (Christofi e Ivshina, 2002).

No Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), vem sendo desenvolvido um trabalho que visa identificar fungos filamentosos produtores de tensoativos, com o intuito de aplicá-los na remoção de metais pesados. Nas pesquisas de Pereira e Lemos (2004) e de Reiche *et al.* (2005), foram identificados alguns fungos com capacidade para abaixar a tensão superficial dos meios de cultura empregados nos experimentos, até valores considerados promissores para tensoativos (entre 35 e 40 mN/m). Mais recentemente Prata *et al.* (2008), estudaram o metabólito produzido por *P. corylophilum*, por ter mostrado um potencial maior dentre os fungos já estudados anteriormente, que levou a valores de tensão superficial de 31,4 mN/m e um índice de emulsificação de 5,5%. Em função do baixo índice de emulsificação, o tensoativo produzido por *P. corylophilum*, poderia ser inicialmente classificado como glicolípideo ou lipopeptídeo, que se caracterizam pela redução das tensões superficial e interfacial.

Na remediação biológica, processos diferentes podem ser utilizados de acordo com o tipo de contaminação, a área contaminada e o microrganismo. Muitos trabalhos já obtiveram sucesso usando algas, bactérias e fungos, já que suas células possuem propriedades que os habilitam a utilizar mecanismos de interação com os metais.

3.2 | Citologia dos Fungos

Dentre os microrganismos estudados, a célula fúngica é, essencialmente, uma célula eucariótica típica e compartilha, portanto, semelhanças entre células animais e vegetais (Tortora *et al.*, 2000). Uma das características que diferencia as células microbianas de organismos usados em processos biossorbitivos, tais como bactérias, fungos e algas, em relação às células animais é a presença de uma barreira, a parede celular, que fun-

ciona como envoltório externo. A parede protege os microrganismos contra as adversidades do meio, controla o fluxo entre o citoplasma e suas vizinhanças e determina a forma e rigidez da célula. A parede celular é considerada o esqueleto externo da célula (chamada, por isso, de exoesqueleto). Por estar em contato direto com o meio externo, a parede interage especialmente com substâncias solúveis no meio extracelular (Kuyucak e Volesky, 1990).

A parede celular consiste em uma estrutura estratificada composta de microfibrilas de quitina, as quais estão embebidas em uma matriz de pequenos polissacarídeos, proteínas, sais inorgânicos e pigmentos. As proporções dos componentes da parede celular variam, grandemente, de fungo para fungo. A quitina é um polímero de N-acetil-D-glicosamina (NAG). O NAG é produzido no citoplasma pela transferência do NAG da uridiladifosfato-NAG para cadeias de quitina, pela ação da enzima quitina sintetase, que se localiza em organelas denominadas quitossomos (Tortora *et al.*, 2003; www.fam.br/microrganismos/microfun_citologia.htm).

Os principais polissacarídeos da matriz da parede celular consistem de glicanos não-celulósicos, tais como: compostos glicogênoides, mananos (polímeros de manose), quitosana (polímeros de glicosamina) e galactanos (polímeros de galactose). Pequenas quantidades de fucose, ramanose, xilose e ácidos urônicos podem estar presentes (Trabulsi *et al.*, 1999).

A parede celular é considerada um complexo trocador de íons, similar a uma resina. A capacidade de troca iônica depende da presença de grupos funcionais e da estrutura espacial da própria parede celular. Dentre os principais grupos funcionais responsáveis pelos mecanismos de captação de cátions de metais podemos citar: a carboxila, o grupo amino, sulfato e fosfato, sejam por atração eletrostática ou por formação de

ligações. Portanto, essa interação pode ser particularmente pronunciada no caso de cátions metálicos, devido às características aniônicas da parede celular (Aparicio, 2000; Veglió *et al.*, 1997).

A capacidade de remoção, assim como os mecanismos de acumulação, variam de acordo com a espécie microbiana, ou até mesmo com a linhagem. As células microbianas têm potencial para remover metais de soluções, empregando metabólitos excretados, parede celular e polissacarídeos. Fatores externos, como pH, temperatura, ausência ou presença de nutrientes e outros metais também influenciam no mecanismo atuante e, conseqüentemente, na eficiência e seletividade de acumulação (Bolton e Gorby, 1995; Galun *et al.*, 1987; Mullen *et al.*, 1989; Gadd, 1992b).

3.3 | Exemplos de Microrganismos Utilizados na Remediação de Rejeitos Industriais

O potencial biotecnológico nessa área é de extrema importância, não só para o desenvolvimento industrial, mas, principalmente, para a preservação do meio ambiente como um todo, o que também envolve os seres humanos. A Tabela 2 sintetiza o resultado de alguns trabalhos de maior sucesso, os quais são separados de acordo com o tipo de microrganismo, do metal ou metais que o microrganismo é capaz de remover e as respectivas referências bibliográficas.

Tabela 2. Microrganismos com capacidade de acumular metais pesados

Tipo	Microrganismo	Metal	Referências
Bactérias	<i>Streptomyces noursei</i>	Ag, Cr, Cu e Pb	Mattuschka et al., 1993
	<i>Bacillus subtilis</i>	Au, Cu, Fe, Mn e Ni	Beveridge, 1986
	<i>Bacillus licheniformis</i>		
	<i>Bacillus</i> sp.	Cu, U e Zn	Cotoras et al., 1993
	<i>Micrococcus luteus</i>	Cd	Mesquita, 1993
Fungos	<i>Trichoderma harzianum</i>	U	Khalid et al., 1993a, b
	<i>Alternaria tenuis</i>		
	<i>Fusarium</i> sp.		
	<i>Aspergillus amsta</i>		
	<i>Penicillium hergei</i>		
	<i>Rhizopus</i> sp.		
	<i>Zybgorenychus macrocarpus</i>		
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, U, Th e Zn	Tobin et al., 1984; Kuyucak e Volesky, 1988; Gadd et al., 1988; Fourest e Roux, 1992
	<i>Aspergillus niger</i>	Au, Ag, Cd, Cu, U e Zn	Kuyucak e Volesky, 1988; Gee e Dudeney, 1988; Townsley et al., 1986; Khalid et al., 1993a; Kurek et al., 1982; Mullen et al., 1992; Price et al., 2001
	<i>Penicillium digitatum</i>	Cd, Ni, Pb e Zn	Galun et al., 1987
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Cd, Cr, Cu, Pb e Zn	Holan e Volesky, 1995; Niu et al., 1993; Paknikar et al., 1993; Holan e Volesky, 1994	

Tabela 2. Microrganismos com capacidade de acumular metais pesados (cont.).

Fungos	Rhizopus nigricans	Cd, Ni e Pb	Holan e Volesky, 1995
	Absidia orchidis	Ni e Pb	
	Penicillium spinulosum	Au, Cd, Cu, Mn, Zn	Townsley et al., 1986; Ross e Townsley, 1986
	Trichoderma viride	Cu	Townsley et al., 1986
	Mucor rouxii	Ag, Au, Cd, Pb e Zn	Mullen et al., 1992; Yan e Viraraghavan, 2003
	Cladosporium resinae	Cu	Gadd et al., 1988
Leveduras	Saccharomyces cerevisiae	Ag, Cd, Co, Cu, U, Th e Zn	Brady e Duncan, 1993; Volesky et al., 1993; Gadd et al., 1988; Volesky e May-Phillip, 1995; Mattuschka et al., 1993; Khalid et al., 1993a
	Candida tropicalis	Cd, Cu e Zn	Mattuschka et al., 1993
	Pichia guilliermondii	Cu	
Algas	Sargassum natans	Au, Cd, Ni e Pb	Volesky e Kuyucak, 1988; Holan et al., 1993; Holan e Volesky, 1994
	Ascophyllum nodosum	Au, Cd, Co, Ni e Pb	Kuyucak e Volesky, 1988; Holan et al., 1993; Holan e Volesky, 1994; Kuyucak e Volesky, 1989
	Chlorella vulgaris	Au, Cd e Zn	Ting et al., 1989; Gee e Dudeney, 1988

Tabela 2. Microrganismos com capacidade de acumular metais pesados (cont.).

Algas	Chlorella homosphaera	Cd	Leite et al., 1993
	Scenedesmus quadricauda		
	Palmaria tevera	Au	Kuyucak e Volesky, 1988
	Palmaria palmata		
	Fucus vesiculosus	Cd, Pb e Ni	Holan et al., 1993; Holan e Volesky, 1995; Holan e Volesky, 1994
	Scenedesmus obliquus	Cu	Mattuschka et al., 1993

Nos trabalhos de Volesky e Holan (1995) e de Kapoor e Viraraghavan (1995), nos quais foi feito um levantamento dos microrganismos com capacidade para remover metais pesados, percebe-se que fungos como *Rhizopus arrhizus*, *Absidia orchidis*, *Aspergillus niger*, *Penicillium nonatum*, *Penicillium chrysogenum* e *Saccharomyces cerevisiae* apresentaram um bom potencial de remoção de metais como urânio, tório, chumbo, ouro, cobre e cádmio, entre outros. Em pesquisas mais recentes *Mucor rouxii* também foi apontado como um fungo promissor. Por outro lado, bactérias como *Bacillus subtilis*, *Citrobacter sp* e *Streptomyces longwoodensis* foram as que tiveram posição de destaque. Sabe-se que fungos filamentosos e leveduras possuem a capacidade de acumular micronutrientes, tais como Cu, Zn, Co, Cr e Mn e metais que não fazem parte da sua dieta nutricional como U, Ni, Cd, Sn e Hg, em quantidades maiores do que as do requerimento nutricional, no que tange aos primeiros. Sabe-se também que existem parâmetros importantes para estimular o processo de remoção com microrganismos, dentre os quais podemos destacar: a fonte de carbono, a temperatura e o pH. É importante

dizer que o pH do meio afeta o processo adsorptivo e/ou bioacumulativo, uma vez que influencia a disponibilização ou não do metal na sua forma solúvel, bem como interfere na carga da superfície microbiana. Parece que, para alguns microrganismos, a elevação do pH favorece a remoção de metais como o Cu e Zn, por exemplo. No entanto, o emprego de valores de pH acima de 5 promoveria a precipitação do cátion, inviabilizando a sua remoção. Por outro lado, o abaixamento do pH conduziria à obtenção de biomassas carregadas positivamente devido à alta concentração de prótons, inibindo, concomitantemente, a ligação dos íons metálicos, por causa da repulsão de cargas.

Groudev *et al.* (2001), utilizando como fundamento a capacidade genética de alguns microrganismos para remediar solos contaminados, fizeram um estudo num local utilizado para atividades agrícolas, próximo a um depósito de urânio. Este local estava contaminado com alguns elementos radioativos e metais pesados tóxicos (cobre, zinco e cádmio). A referida contaminação foi resultado das atividades de mineração e lixiviação *in situ*, efetuadas no local durante um longo período de tempo. Experimentos laboratoriais com amostras desse solo foram realizados, empregando-se dois diferentes métodos biotecnológicos, que já tinham apresentado bons resultados com outros solos contaminados com metais pesados. Esses métodos estavam relacionados à solubilização dos contaminantes (localizados principalmente nas camadas superiores do solo), como resultado da atividade da microbiota indígena do solo. O tratamento foi realizado, com algumas variações, nos níveis de fatores ambientais importantes como água, oxigênio e nutrientes do solo.

O primeiro método estava associado à remoção dos contaminantes dissolvidos no solo. O segundo estava baseado na transferência de contaminantes para a camada mais profunda

do solo localizado no horizonte B₂, onde os metais estavam imobilizados, principalmente, como resultado da atividade das bactérias indígenas redutoras de sulfato. Sua atividade foi incentivada pela injeção de soluções aquosas de componentes orgânicos no horizonte B₂.

O tratamento do solo começou no meio de março de 1997. No meio de novembro de 1997, as análises químicas revelaram que porções consideráveis de contaminantes haviam sido removidas da camada superior do solo do horizonte A e que suas concentrações residuais ficaram abaixo, ou pelo menos, muito próximas dos níveis permitidos. O tratamento causou algumas mudanças na composição da microbiota do solo, aumentando o número de bactérias quimiliototróficas acidófilicas e diminuindo o número de heterótrofos. A composição química, a estrutura e as propriedades físicas da água e do solo foram pouco alteradas.

Em 1998, os experimentos consistiram na adoção de alguns procedimentos de remediação convencional, como, por exemplo, cultivo de grama no solo tratado, adição de alguns fertilizantes e manejo de animais, calagem e irrigações periódicas. Como resultado disso, a qualidade do solo foi completamente restaurada. Nenhuma forma solúvel dos contaminantes, em concentrações mais altas que os níveis permitidos, foi detectada em abril de 1999, no solo e nas águas drenadas depois da chuva.

Price *et al.* (2001), trabalhando com rejeito líquido da suinocultura, contendo elevados teores de cobre e zinco, observaram que os metais podiam ser acumulados em níveis fitotóxicos em solos utilizados para a agricultura, na Carolina do Norte. Sabe-se que tais rejeitos contêm níveis elevados dos referidos metais devido à sua abundância na alimentação suína. O referido trabalho tinha como objetivo avaliar o potencial de

diferentes fungos, devido à sua capacidade em remover cobre e zinco de rejeitos oriundos da suinocultura. Desta forma, *Aspergillus niger* foi apontado como aquele que apresentou maior potencial para esse propósito. Assim sendo, *A. niger* foi capaz de crescer em placas de Petri adicionadas de cobre, em um nível cinco vezes superior ao inibitório para o crescimento de *Saccharomyces cerevisiae*. Foi também evidenciada a capacidade de bioacumulação de zinco por *A. niger* para detoxificar o ambiente contaminado. Essa propriedade do fungo não tinha sido explorada anteriormente na biorremediação de metais. Os resultados mostraram que *A. niger* foi capaz de remover 91% de cobre e 70% de zinco do efluente tratado.

De acordo com Yan e Viraraghavan (2003), a bioissorção de chumbo, cádmio e zinco por biomassa viva e morta de *Mucor rouxii*, tratada com NaOH, foi estudada numa determinada faixa de pH. No caso da biomassa morta, o pH baixo resultou em um decaimento na capacidade de bioissorção. Foi observado que em pH 3.0 ou em valores menores, a inibição da bioissorção dos íons metálicos começou a ser notada. Por outro lado, em valores de pH 4.0 ou superiores, a bioissorção de íons metálicos aumentou nitidamente, atingindo em pH 5.0 valores de absorção de 25,22; 16,62; 8,36 e 6,34 mg/g para Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Os melhores resultados foram alcançados ao empregar um pH igual a 6.0, atingindo 53,75; 53,85; 20,31 e 20,49 mg/g para absorção de Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Por outro lado, a biomassa viva teve uma capacidade de bioissorção de 35,69; 11,09; 8,46 e 7,75 mg/g em pH 5.0 para Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. É importante ressaltar que, na presença de dois ou mais metais, a capacidade de bioissorção individual de um íon metálico foi reduzida na presença de outros íons metálicos. Contudo, a capacidade total de absorção aumentou, indicando a possibilidade da biomassa de *M. rouxii* adsorver íons multi

metálicos. Além do mais, a biomassa de *M. rouxii*, cultivada em diferentes meios de cultura exibiu o mesmo potencial de adsorção de íons metálicos, independentemente do meio em que foi cultivado. Os íons metálicos adsorvidos pela biomassa foram eluídos efetivamente com HNO_3 , enquanto a água destilada apresentou uma capacidade de eluição desprezível.

A regeneração da biomassa com NaOH promoveu a recuperação da sua capacidade de bioadsorção, mesmo depois de cinco ciclos de adsorção-eluição-regeneração.

Sabe-se, pela literatura, que o fungo micorriza ericóide aumenta a capacidade das plantas hospedeiras em colonizar solos poluídos com metais tóxicos, embora os mecanismos não sejam entendidos claramente. Martino *et al.* (2003), utilizaram duas linhagens micorrízicas de *Oidiodendron maius*, isoladas de solo contaminado, que foram anteriormente analisadas para avaliar a sua tolerância a altas concentrações de metais tóxicos. Investigou-se, além disso, os mecanismos biológicos que podem explicar a tolerância ao metal, focando principalmente nas interações entre as espécies metálicas insolúveis e metabólitos extracelulares fúngicos. Demonstrou-se que as linhagens de fungos derivadas tanto de solos poluídos como não-poluídos, mobilizaram componentes de zinco inorgânico insolúvel em diferentes escalas. As linhagens obtidas nos solos poluídos mostraram, de fato, haver uma pequena capacidade em solubilizar Zn a partir de ZnO e de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, sendo que as linhagens de solos não-poluídos mostraram um potencial de solubilização ainda mais alto. Esse comportamento diferente foi confirmado quando a capacidade de solubilização de uma amostra maior de linhagens (25 isoladas) foi examinada. A indução de ácidos orgânicos (malato e citrato) pelos componentes metálicos foi, em parte, responsável pela solubilização metálica. Os resultados sugerem que as linhagens micorrízicas ericóides de solos poluídos

e não-poluídos podem interagir diferentemente com componentes metálicos. Especula-se que isso pode refletir em estratégias específicas dos microrganismos para manter a homeostase de metais essenciais sob diferentes condições do solo.

No estudo de López e Vázquez (2003), uma linhagem de *Trichoderma atroviride*, obtida de uma usina de tratamento de água, localizada em Madrid (Espanha), foi usada pela sua capacidade de captação de metais pesados e pela sua potencial tolerância a cobre, zinco e cádmio. Foi mostrado que esse fungo é capaz de sobreviver em concentrações altas de metal, aparentemente, como resultado da seleção natural de células resistentes. O crescimento e a captação metálica também foram analisados em amostras em que o fungo foi cultivado na presença de um único metal, bem como na presença de combinações de dois ou três cátions, mediante as quais as interações aditivas e sinérgicas foram observadas. A captação metálica por essa linhagem tem sido estudada sob diferentes condições nutricionais. Foi visto que os valores mais altos de remoção de metais foram alcançados com micélios que tinham sofrido autólise, enquanto os menores níveis foram observados na presença de glicose.

Os sítios contaminados representam novos nichos ecológicos, nos quais uma poluição histórica pode dar origem a uma biodiversidade microbiana incomum. O conhecimento desses microrganismos contribui para a descoberta de novos caminhos e de redes metabólicas, podendo oferecer potenciais soluções para áreas degradadas. No trabalho de Sprocati *et al.* (2006), sete consórcios microbianos foram isolados de uma mina abandonada (Ingustosu, Itália), contendo galena e uma mistura de minerais, por meio de uma seleção de linhagens resistentes a zinco (acima de 40 mM em solução). Todos os consórcios foram capazes de acumular zinco, porém aquele denominado *Ing5* foi estudado para avaliar as seguintes características:

resistência e acumulação de Zn, Cd e Hg, mecanismos de acumulação de Zn e influência de Zn e Cd no perfil metabólico. Os resultados indicaram que o consórcio *Ing5* possuía sistemas de resistência para Cd e Hg, assim como para Zn, e que, em algumas das cinco linhagens isoladas e pertencentes ao *Ing5*, os limiares de resistência são maiores no consórcio do que na cultura pura. O mecanismo prevalente de acumulação de zinco pode ser considerado dependente do metabolismo, induzível e regulado pelas concentrações dos metais. O estudo do perfil metabólico mostra que o Zn exerce uma influência muito baixa sobre os microrganismos e que essa influência pode ser positiva. O Cd tem uma forte influência negativa nos microrganismos, apesar disso, o consórcio é capaz de manter uma ampla afinidade metabólica na presença de metais pesados. O resultado das avaliações das características do consórcio *Ing5* fazem com que ele seja um bom candidato para as aplicações biotecnológicas, mais especificamente, degradação de poluentes orgânicos na presença de metais.

Recentemente, Farias e Lemos (2008) selecionaram linhagens fúngicas que apresentam capacidade de remoção de cobre, zinco e manganês, empregando galactose, maltose e xilose como fontes de carbono. Foram testadas as seguintes linhagens de fungos: *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium corylophilum* e *Saccharomyces cerevisiae*.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que *A. versicolor* apresentou uma maior eficiência na captação dos três diferentes metais, sendo evidenciadas remoções de zinco equivalentes a 43%, 36,7% e 33%, quando empregadas xilose, maltose e galactose, respectivamente. *S. cerevisiae* apresentou as melhores captações de cobre em xilose e maltose, atingindo percentuais de remoção iguais a 30,2% e 23,3%, respectivamente.

O melhor resultado para captação de Mn foi atingido com *A. niger* (19%), empregando galactose.

Vale ressaltar que dentre os fungos testados no trabalho de Farias e Lemos (2008), *Aspergillus versicolor* e *Penicillium corylophilum*, não têm sido reportados em artigos científicos como agentes empregados na remoção de metais pesados.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Assim sendo, a procura por tratamentos de baixo custo e alta eficiência para a remoção de metais pesados de efluentes, oriundos dos mais diversos tipos de indústrias, tem aumentado constantemente devido à crescente poluição do meio ambiente nos últimos anos. Em geral, os tratamentos convencionais, usados para a remoção dos metais dos efluentes líquidos, se apresentam como pouco eficientes e onerosos quando se atinge um limite máximo de remoção, dificultando a captação do metal remanescente. É neste caso que o desenvolvimento de tecnologias que empregam microrganismos para a sua consecução, contando com a sua alta eficiência para capturar metais em baixas concentrações, vem ao encontro das necessidades ambientais de remoção, pois, apesar de diluídos, os efluentes tornam-se uma ameaça ambiental. Além de se apresentar como uma técnica eficiente e de baixo custo, a utilização de biomassas microbianas ainda apresenta a vantagem, quando comparada aos demais métodos utilizados, de possuir alta seletividade e potencial para regeneração, possibilitando a reutilização em novas etapas de remoção, após a recuperação do metal. Além do mais, em vista da quantidade de trabalhos que estão sendo realizados para explorar as capacidades microbianas e dos resultados obtidos, faz-se necessário acreditar no potencial dos microrganismos para ajudar a contornar os referidos problemas ambientais.

No entanto, ainda se faz necessário um entendimento maior dos mecanismos biossorbitivos, bem como da etapa de implementação, especialmente em escala industrial.

A recuperação de áreas contaminadas utilizando microrganismos vem trazendo uma nova perspectiva para a hidrometalurgia, podendo de alguma maneira minimizar os danos causados pelas indústrias mínero-metalúrgicas. Sabe-se que diversas

formas de remediação vêm sendo aplicadas com frequência, apresentando resultados satisfatórios. Alguns materiais de origem mineral (zeólitas, bentonitas, caulinita, diatomita etc.) possuem a capacidade de remover íons metálicos do meio aquoso, podendo ser utilizados no tratamento de águas. Subprodutos industriais de origem mineral (argilas, pirita, dolomita, arsenopirita etc.) também foram avaliados na remoção de íons metálicos tóxicos de soluções aquosas. No entanto, a utilização de microrganismos como bactérias, fungos e algas, tornou-se uma importante alternativa na área de pesquisa. Alguns microrganismos existentes nas áreas degradadas foram capazes de evoluir e se adaptar, interagindo com alguns metais pesados. Essa interação vem sendo cada vez mais estudada, entendida e aprimorada, visto que, a biorremediação não apresenta tantos riscos ecológicos quantos outros métodos convencionalmente utilizados. Desta forma, o emprego adequado de microrganismos na remoção de metais pesados torna-se um desafio na área de biotecnologia ambiental. Assim, a procura por rotas tecnológicas viáveis e de poucos impactos para o ambiente vão ao encontro do desenvolvimento sustentável, podendo conduzir à remediação do problema ambiental sem causar um efeito nocivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, R. A. (1997). Chromium as an essential nutrient for humans. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26, pp. S35–S41.
- Aparicio, S. (2000). Chromium biosorption by the algal biomass *Sargassum sp.* 45p. Master of Science Programme – Department of Kemi och Metallurgi, Division of Kemisk Teknologi, Luleå University of Technology, Sweden.
- Azevedo, F. A. (2003). *Toxicologia do Mercúrio*. São Paulo: Inter Tox, 272 p.
- Bagchi, D.; Bagchi, M. e Stohs, S. J. (2001). Chromium (VI) - induced oxidative stress, apoptotic cell death and modulation of p53 tumor suppressor gene. *Mol. Cell. Biochem.* 222, pp. 149–158.
- Bagchi, D.; Stohs, S. J.; Downs, B. W. e Preuss, H. G. (2002). Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of Chromium. *Toxicology* 180, pp. 5–22.
- Baird, C. (1995). *Environmental Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company, 357 p.
- Beech, I. B. e Cheung, C. W. S. (1995). Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 35, 59– 72.
- Bender, J.; Rodriguez-Eaton, S. U.; Ekanemesang, M. e Phillips, P. (2004). Characterization of metal-binding bioflocculants produced by the cyanobacterial component of mixed microbial mats. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 2311– 2315.
- Benite, A. M. C.; Machado, S. P. e Machado, B. C. (2002). Sideróforos: “uma resposta dos microrganismos”. *Quim. Nova*, vol. 25, nº 6b, 1155-1164.
- Beveridge, T. J. (1986). The immobilization of soluble metals by bacterial walls. In: *Biotechnology and bioengineering symposium no.16: Biotechnology of the mining, metal-refining, and fossil fuel processing industries*; Ehrlich, H. L.; Holmes, D. S.; eds. J. Wiley Interscience: New York, pp 127-140.

- Biedermann, K. A. e Landolph, J. R. (1990). Role of valence state and solubility of chromium compounds on induction of cytotoxicity, mutagenesis, and anchorage independence in diploid human fibroblasts. *Cancer Res.* 50, pp. 7835–7842.
- Birch, L. e Bachofen, R. (1990). Complexing agents from microorganisms. *Experientia*, v.46, n.7, p. 827-834.
- Bisinoti, M. C. e Jardim, W. F. (2004). Behavior of methylmercury in the environment. *Química nova* v.27, n.4, São Paulo.
- Bolton, H. e Gorby, Y. A. (1995). An overview of the bioremediation of metal-contaminated industrial effluents using waste sludges. *Water Sci. Technol.* 34, pp. 9–15.
- Brady, D. e Duncan, J. R. (1993). Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. In: Biohydrometallurgical Technologies; Torma, A. E.; Apel, M. L. e Brierley, C. L.; eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA.
- Bridge, T. A. M.; White, C. e Gadd, G. M. (1999). Extracellular metalbinding activity of the sulphate-reducing bacterium *Desulfococcus multivorans*. *Microbiology* 145, 2987– 2995.
- Bruins, M.; Kapil, S. e Oehme, F. (2000). Microbial resistance to metal in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 45, n. 3, p. 198-207.
- Burgstaller, W.; Strasser, H.; Wobking, H. e Shinner, F. (1992). Solubilization of zinc oxide from filterdust with *Penicillium simplicissimum*: bioreactor, leaching and stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.* 26, pp. 340–346.
- Burgstaller, W. e Schinner, F. (1993). Leaching of metals with fungi. *J. Biotechnol.* 27, 91–116.
- Cefalu, W. T. e Hu, F. B. (2004). Role of Chromium in human health and in diabetes. *Diabetes Care*, 27, pp. 2741–2751.
- Chen, W.; Brühlmann, F.; Richins, R. D. e Mulchandani, A. (1999). Engineering of improved microbes and enzymes for bioremediation. *Curr. Opin. Biotechnol.* 10, 137–141.

- Cheung, H. e Gu, J. D. (2003). Reduction of chromate by an enrichment consortium and an isolate of marine sulfate-reducing bacteria. *Chemosphere*, 52, pp. 1523–1529.
- Cheung, K.H. e Gu, Ji-Dong. (2007). Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. 59, 8–15.
- Cotoras, D.; Viedma, P.; Cifuentes, L. e Mestre, A. (1992). Sorption of metal ions by whole cells of *Bacillus* and *Micrococcus*. *Environ. Technol. Lett.* 13:551–559.
- Cotoras, D.; Viedma, P. e Pimentel, J. (1993). Biosorption of metal ions by attached bacterial cells in a packed-bed bioreactor. In: *Biohydrometallurgical Technologies*. Torma, A. E.; Apel, M. L. e Brierley, C. L., eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA; vol.2, pp 103-110.
- Crist, R. H.; Oberholser, K; Schwartz, D.; Marzoff, J.; Ryder, D. e Crist, D. R. (1988). Interactions of metals and protons with algae. *Environ. Sci. Technol.* 22(7):755-760.
- Christofi, N. e Ivshina, I. B. (2002). Microbial surfactants and their use in fields studies of soil remediation. *Journal of Applied Microbiology*. Editora Elsevier, v. 93, p. 915-929.
- Eccles, H. (1995). Removal of heavy metals from effluent streams – Why select a biological process? *International Biodeterioration & Biodegradation*. 35, 5-16.
- Faison, B. D.; Cancel, C. A.; Lewis, S. N. e Adler, H. I. (1990). Binding of dissolved strontium by *Micrococcus luteus*. *Appl. Environ. Microbio.* V. 56, n. 12, pp. 2.649-3.656.
- Farias, Y. P.-T. M. M. e Lemos, J. L. S. (2008). Aplicação de microrganismos na remediação de áreas contaminadas por metais pesados. In: XVI Jornada de Iniciação Científica, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT.
- Flemming, H. K. (1995). Sorption sites in biofilms. *Water sci. Technol.* 32, 27– 33.
- Fosmire, G. J. (1990). Zinc toxicity. *Am. J. Clin. Nutr.* 51, 225-227.

- Fourest, E. e Roux, J. (1992). Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37, 399-403.
- Gadd, G. M. (1988). Accumulation of metals by microorganisms and algae. In: Rehm, H. J. (ed): *Biotechnology - a comprehensive treatise*. Weinheim: Vch verlagsgesellschaft. 6b. Pp. 401-433.
- Gadd, G. M.; White, C. e De Rome, L. (1988). Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. In *Biohydrometallurgy: Proceedings of the International Symposium*; Norris, P. R. e Kelly, D. P.; eds. Sci. Tech. Letters: Kew, Surrey, U.K., pp 421-436.
- Gadd, G. M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, v. 46, pp. 834-840, Basal, Suíça.
- Gadd, G. M. (1992a). Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotech.*, v. 55, n.3, pp. 302-304.
- Gadd, G. M. (1992b). Microbial control of heavy metal pollution. In: Zry, J. C. *et al.* (ed.): *Microbial Control of Pollution*, 58th Symposium of the Society for General Microbiology.
- Gadd, G. M. (1999). Fungal production of citric and oxalic acid: importance in metal speciation, physiology and biogeochemical processes. *Adv. Microb. Physiol.* 41, 47-92.
- Gadd, G. M. (2004). Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma* 122, 109-119.
- Galun, M.; Galun, E.; Siegel, B. Z.; Keller, P.; Lehr, H. e Siegel, S. M. (1987). Recovery of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium* biomass: kinetic and uptake parameters. *Water Air Soil Pollut.* 33, pp. 359-371.
- Gazsó, L. G. (2001). The key microbial processes in the removal of toxic metals and radionuclides from the environment. *Central Eur. J. Occup. Environ. Med.* 7, pp. 178-185.
- Gee, A. R. e Dudeney, A. W. L. (1988). Adsorption and crystallization of gold at biological surfaces. In *Biohydrometallurgy: Proceedings of the International Symposium*; Norris, P. R. e Kelly, D. P.; eds.; Sci. Technol. Letters: Kew, Surrey, U.K., pp 437-451.

- Gharieb, M. M.; Sayer, J. A. e Gadd, G. M. (1998). Solubilization of natural gypsum and the formation of calcium oxalate by *Aspergillus niger* and *Serpula himantioides*. *Mycol. Res.* 102, 825–830.
- Glasauer, S.; Burford, E. P.; Harper, F. A.; Gadd, G. M. e Beveridge, T. J. (2004). Transformation of metals and metalloids by bacteria and fungi. In: Hillel, D.; Rosenzweig, C.; Powlson, D.; Scow, K.; Singer, M. e Sparks, D. (eds.), *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Academic press, London.
- Groudev, S. N.; Spasova, I. I. e Georgiev, P. S. (2001). *In situ* bioremediation of soils contaminated with radioactive elements and toxic heavy metals. *Int. J. Miner. Process.* 62, 301-308.
- Holan, Z. R.; Volesky, B. e Prasetyo, I. (1993). Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 819-825.
- Holan, Z. R. e Volesky, B. (1994). Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* 43,1001-1009.
- Holan, Z. R. e Volesky, B. (1995) (in press). Accumulation of cadmium, lead and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.*
- Howe, R.; Evans, R. L. e Ketteridge, S. W. (1997). Copper-binding proteins in ectomycorrhizal fungi. *New phytol.* 135, 123– 131.
- Hughes, M. N. e Poole, R. K. (1989). *Metals and microorganisms*. Chapman and Hall Ltd., Londres.
- Jong, T. e Parry, D. L. (2003). Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflowanaerobic packed bed reactor runs. *Water Research.* 37, 3379–3389.
- Kapoor, A. e Viraraghavan, T. (1995). Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource technol.* v. 53, pp. 195-206.
- Khalid, A. M.; Ashfaq, S. R.; Bhatti, T. M.; Anwar, M. A.; Shemsi, A. M. e Akhtar, K. (1993a). The uptake of microbially leached uranium by immobilized microbial biomass. In:

Biohydrometallurgical Technologies; Torma, A. E.; Apel, M. L. e Brierley, C. L., eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA; v. 2, pp. 299-308.

Khalid, A. M.; Shemsi, A. M.; Akhtar, K. e Anwar, M. A. (1993b). Uranium biosorption by *Trichoderma harzianum* entrapped in polyester foam beads. In Biohydrometallurgical Technologies; Torma, A. E.; Apel, M. L.; Brierley, C. L., eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA; v. 2, pp. 309-318.

Krishna, K. R. e Philip, L. (2005). Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. B12, 1 109-117.

Kuhn, S. P. e Pfister, R. M. (1990). Accumulation of cadmium by immobilized *Zoogloea ramigera*. 115. *J. Ind. Microbiol.*, v. 6, pp. 123-138.

Kurek, E.; Czaban, J. e Bollag, J. (1982). Sorption of cadmium by microorganisms in competition with other soil constituents. *Appl. Environ. Microbiol.*, 43, 1011-5.

Kuyucak, N. e Volesky, B. (1990). Biosorption by algal biomass. In: Volesky, B.; Biosorption of heavy metals. Estados Unidos: Crc press, capt. 2.4, p. 175-177.

Kuyucak, N. e Volesky, B. (1988). New algal biosorbent for a gold recovery process. In Biohydrometallurgy: proceedings of the international symposium; norris, p. R.; kelly, d. P.; eds.; Sci. Technol. Letters: Kew, Surrey, U.K., pp 453-464.

Kuyucak, N. e Volesky, B. (1989). Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng.* 33, 09-814.

Lee, S.E. ; Lee, J.-U.; Chon, H.T. e Lee, J.S. (2008). Reduction of Cr(VI) by indigenous bacteria in Cr-contaminated sediment under aerobic condition. *Journal of Geochemical Exploration*. 96, 144-147.

Lehninger, A. L. (1991). *Princípios de Bioquímica*. São Paulo: Sarvier, 725p.

- Ledin, M. (2000). Accumulation of metals by microorganisms – processes and importance for soil systems. *Earth-science reviews* v.51, p. 1-31.
- Leite, S. G. F. *et al.* (1993). Cadmium uptake and its effect on the growth of *Chlorella homosphaera* and *Scenedesmus quadricauda* cells in laboratory conditions. *Rev. Microbiol. São Paulo*, v. 24, n. 1, pp. 54-58.
- López, E. e Vázquez, C. (2003). Tolerance and uptake of heavy metals by *Trichoderma atroviride* isolated from sludge. *Chemosphere* vol. 50, issue 1, pp. 137-143.
- Martino, E.; Perotto, S.; Parsons, R. e Gadd, G. M. (2003). Solubilization of insoluble inorganic zinc compounds by ericoid mycorrhizal fungi derived from heavy metal polluted sites. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 35 (1), pp. 133-141.
- Martins, A.; Dinardi, A. L.; Formagi, V. M.; Lopes, T. A.; Barros, R. M.; Coneglian, C. M. R.; Brito, N. N.; Sobrinho, G. D.; Tonso, S. e Pelegrini, R. (2003). Biorremediação. III Fórum de Estudos Contábeis – Faculdades Integradas Claretianas – RioClaro–SP. (<http://www.ceset.unicamp.br/lte/artigos/3fec2401.pdf> ; site acessado em 4 de julho de 2007)
- Martins, P. P.; Euro pode causar problemas na pele. Matéria da organização médicos na internet (MNI), 26 de novembro de 2001. (<http://www.saudenainternet.pt/destaques/?mni=0687a64ec5a7cf3beb48d6bed6239bfb&cod=1386> ; site consultado em 6 de março de 2008).
- Mattuschka, B.; Junghaus, K. e Straube, G. (1993). Biosorption of metals by waste biomass. In *Biohydrometallurgical Technologies*; Torma, A. E.; Apel, M. L. e Brierley, C. L., eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA; v. 2, pp. 125-132.
- Mercier, G; Duchesne, J. e Blackburn, D. (2001). Prediction of the efficiency of physical methods to remove metals from contaminated soils. *J. Environ. Eng.* 127 (4), pp. 348–358.
- Mesquita, L. M. S. (1993). Remoção de ions cádmio de soluções por *Micrococcus luteus*. Tese de mestrado. Rio de janeiro: UFRJ.

Mullen, M. D.; Wolf, D. C.; Ferris, F. G.; Beveridge, T. J.; Flemming, C. A. e Bailey, G. W. (1989). Bacterial sorption of heavy metals. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, pp. 3143–3149.

Mullen, M. D.; Wolf, D. C.; Beveridge, T. J. e Bailey, G. W. (1992). Sorption of heavy metals by the soil fungi *Aspergillus niger* and *Mucor rouxi*. *Soil Biol. Biochem.* V. 24, pp. 129-35.

Mulligan, C. N.; Yong, R. N. e Gibbs, B. F. (2001). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *J. Hazard. Mater.* 85, pp. 145–163.

Nakajima, A. e Sakagushi, T. (1986). Selective accumulation of heavy metals by microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* V. 24, pp. 59-64.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01300.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02500.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02600.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02700.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02800.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02900.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e04800.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e08000.html - site acessado em 17/10/2007.

nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e08200.html - site acessado em 17/10/2007.

- Niu, H.; Xu, X. S.; Wang, J. H. e Volesky, B. (1993). Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. *Biotechnol. Bioeng.* 42, 785-787.
- Nourbakhsh, M. N.; Kiliçarslana, A. S.; İlhanç, S. e Ozdagb, H. (2002). Biosorption of Cr^{6+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. *Chemical Engineering Journal* v. 85, (2-3), pp. 351-355.
- Paknikar, K. M.; Palnitkar, U. S. e Puranik, P. R. (1993). Biosorption of metals from solution by mycelial waste of *Penicillium chrysogenum*. In *Biohydrometallurgical Technologies*; Torma, A. E.; Apel, M. L. e Brierley, C. L.; eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA, v. 2, pp. 229-236.
- Pazirandeh, M.; Wells, B. M. e Ryan, R. L. (1998). Development of bacterium-based heavy metal biosorbents: enhanced uptake of cadmium and mercury by *Escherichia coli* expressing a metal binding motif. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 4072-4086.
- Pereira, L. T. C. e Lemos, J. L. S. (2004). Degradação de hidrocarbonetos de petróleo por *Aspergillus niger* e *Penicillium corylophilum*. In: XII Jornada de Iniciação Científica, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT.
- Pérez, O. C. (2006). Atenuación natural de suelos contaminados con residuos tóxicos de origen minero. Aislamento y caracterización microbiana. Relatório interno de atividades da Facultad de Biología, Universidad de La Habana, Habana, Cuba.
- Piana, M. G.; Biorremediación y tratamiento de efluentes. (Monografía encontrada no site <http://www.monografias.com/trabajos7/eflu/eflu2.shtml> com acesso em 26/09/2001).
- Pinto, G. A. S.; Leite, S. G. F.; Cunha, C. D. e Mesquita, L. M. S.; Aplicação de microrganismos no tratamento de resíduos: a remoção de metais pesados de efluentes líquidos. *Methodus Revista Científica e Cultural da Universidade Estácio de Sá* (<http://www2.estacio.br/site/methodus/5/capitulo09.asp>; site acessado em 14/04/2003).

- Powlson, D.; Scow, K.; Singer, M. e Sparks, D. (2005) (In press); (eds.), *Encyclopedia of soils in the environment*. Academic press, London.
- Prata, J. A.; Lemos, J. L. S e Barros, C. A. (2008). Produção de tensoativo por *Penicillium corylophilum*. In: XVI Jornada de Iniciação Científica, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT.
- Price, M. S.; Classen, J. J. e Payne, G. A. (2001). *Aspergillus niger* absorbs copper and zinc from swine wastewater. *Bioresource Technology* v. 77 (1), pp. 41-49.
- Radhika, V.; Subramanian, S. e Natarajan, K. A. (2006). Bioremediation of zinc using *Desulfotomaculum nigrificans*: bioprecipitation and characterization studies. *Water research* 40, 3628-3636.
- Rausser, W. E. (1995). Phytochelatins and related peptides. *Plant physiol.* 109, 1141–1149.
- Reiche, A. P. e Lemos, J. L. S. (2005). Produção de tensoativos biológicos. In: XIII Jornada de Iniciação Científica, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT.
- Ross, I. S. e Townsley, C. C. (1986). The uptake of heavy metals by filamentous fungi. In: *Immobilization of ions by biosorption*; ed. H. Eccles & Ss. Hunt. Ellis Horwood, Chichester, UK, pp. 49-57.
- Ryan, M. P.; Williams, D. E.; Chater, R. J.; Hutton, B. M. e Mcphail, D. S. (2002). Why stainless steel corrodes? *Nature (London)* 415, 770–774.
- Sağ, Y.; Tatar, B. e Kutsal, T. (2003). Biosorption of Pb(II) and Cu(II) by activated sludge in batch and continuous-flow stirred reactors. *Bioresource technology*, v. 87 (1), pp. 27-33.
- Santos, M. S.; Yamanaka, H. T. e Pacheco, C. E. M (2005). *Bijuterias*. Série p+i tecnologia ambiental, p. 20 – Cetesb-SP (http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/bijuterias.pdf ; site acessado em 06 de março de 2008).
- Sayer, J. A. e Gadd, G. M. (2001). Binding of cobalt and zinc by organic acids and culture filtrates of *Aspergillus niger* grown in the

- absence or presence of insoluble cobalt or zinc phosphate. *Mycol. Res.* 105, 1261–1267.
- Sayer, J. A.; Cotter-Howells, J. D.; Watson, C.; Hillier, S. e Gadd, G. M. (1999). Lead mineral transformation by fungi. *Curr. Biol.* 9, 691–694.
- Singh, P. e Cameotra, S. S. (2004). Enhancement of metal bioremediation by use of microbial surfactants. *Biochemical and biophysical research communications*, 319, 291–297.
- Sprocati, A. R.; Alisi, C.; Segre, L.; Tasso, F.; Galletti, M. e Cremisini, C. (2006). Investigating heavy metals resistance, bioaccumulation and metabolic profile of a metallophile microbial consortium native to an abandoned mine. *Science of the Total Environment* 366, 649–658.
- Strobel, B. W.; Hansen, H. C. B.; Borggaard, O. K.; Andersen, M. K. e Raulund-Rasmussen, K. (2001). Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, pp. 1233–1242.
- Thaveemaitree, Y.; Polprasert, C. e Seung-Hwan, L. (2003). Application of electrochemical process for landfill leachate treatment with emphasis on heavy metal and organic removal. *Environmental Technology*, v. 24, n. 9, 1, pp. 1135-1145.
- Ting, Y. P.; Lawson, F. e Prince, I. G. (1989). Uptake of cadmium and zinc by alga *Chlorella vulgaris*: part 1. Individual ion species. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 34, pp. 990-999.
- Tobin, J. M.; Cooper, D. G. e Neufeld, R. J. (1984). Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Appl. Environ. Microbiol.* 47, 821-824.
- Tortora, G. J.; Funke, B. R. e Case, C. L. (2000). *Microbiologia*. Porto Alegre: Artmed, 827p.
- Townsley, C. C.; Ross, I. S. e Atkins, A. S. (1986). Biorecovery of metallic residues from various industrial effluents using filamentous fungi. In: *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*; Lawrence, R. W.; Branion, R. M. R.; Ebner H. G.; eds.; Elsevier: Amsterdam; pp 279-289.

- Trabulsi, L. R. (1999). Microbiologia. 3ª ed. Atheneu, Rio de Janeiro.
- U.S. EPA (1998). Chromium VI: Integrated risk information system. (<http://www.epa.gov/iris> ; site acessado em 17/10/2007).
- Valls, M.; González-Duarte, R.; Atrian, S. e De Lorenzo, V. (1998). Bioaccumulation of heavy metals with protein fusions of metallothionein to bacterial OMPs. *Biochim.* 80, 855– 861.
- Veglió, F.; Beolchini, F. e Gasbarro, A. (1997). Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Athrobacter sp.* *Process biochemistry*, v.32, n.2, p.99-105.
- Verrecchia, E. P. e Dumont, J. L. (1996). A biogeochemical model for chalk alteration by fungi in semiarid environments. *Biogeochemical* 35, 447– 470.
- Vieira, M. J. e Melo, L. F. (1995). Effect of clay particles on the behavior of biofilms formed by *Pseudomonas fluorescens*. *Water sci. Technol.* 32, 45– 52.
- Volesky, B. (1990); removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: Volesky, B. Editor, *Biosorption of heavy metals*, Crc press, Boca Raton, FL, pp. 7–43.
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216.
- Volesky, B. e Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.*, v. 11, pp. 235-250.
- Volesky, B. e Kuyucak, N. (1988). Biosorbent for gold. U.S. Patent 4 - 769, 233.
- Volesky, B.; May-Phillips, H. A e Holan, Z. R. (1993). Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 826-829.
- Volesky, B. e May-Phillips, H. A. (1995). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 42, 797-806.

- Walsh, C. T.; Sandstead, H. H.; Prasad, A. S.; Newberne, P. M. e Ffraker, P. J. (1994). Zinc: health effects and research priorities from the 1990's. *Environ. Health Perspect.* 102, pp. 5–46.
- White, C. e Gadd, G. M. (1998). Accumulation and effects of cadmium on sulphate-reducing bacterial biofilms. *Microbiology* 144, 1407–1415.
- White, C.; Sayer, J. A. e Gadd, G. M. (1997). Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical processes for treatment of contamination. *Fems. microbiol. Rev.* 20, 503– 516.
- www.fam.br/microrganismos/microfun_citologia.htm - acesso em 11/2002
- www.msds-brazil.com/msd43/m_manual/mm_sec12_135.htm (site acessado em 17/10/2007)
- www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/nitrato%20cobalto.htm (site acessado em 17/10/2007)
- Yan, G. e Viraraghavan, T. (2003). Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water research* v. 37 (18), pp. 4486-4496.
- Zhu, W., et al., Anaerobic reduction of hexavalent chromium by bacterial cells of *Achromobacter* sp. Strain Ch1. *Microbiological Research* (2006), doi:10.1016/j.micres.2006.09.008.
- Zinkevich, V.; Bogdarina, I.; Kang, H.; Hill, M. A. W.; Tapper, R e Beech, I. B. (1996). Characterization of exopolymers produced by different isolates of marine sulphate-reducing bacteria. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 37, 163–172.
- Zolio, A.; Silva, M. R. e Peixoto, M. A. L.; Depósitos de oxalato de cálcio em plantas de branqueamento – a experiência da VCP; Congresso Internacional de Celulose e Papel, SP – Brasil, 23 a 26 de outubro de 2000.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2007, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-42 - **Processos Biológicos de Remoção de Selênio de Efluentes: revisão crítica.** Andrea C. de Lima Rizzo, Valéria Millioli, Judith Liliana S. Lemos, Érica Valdman e Ronaldo Luiz Correia dos Santos, 2007.

STA-41 - **Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais.** Vânia Mori, Ronaldo Luiz Correa dos Santos e Luiz Gonzaga Santos Sobral, 2007.

STA-40 - **Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais.** André Luiz Ventura Fernandes, Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos e Luis Gonzaga Santos Sobral, 2006.

STA-39 - **Fitorremediação: o estado da arte.** Débora Monteiro de Oliveira, Diego Crescente Cara, Priscila Gonçalves Xavier, Luis Gonzaga dos Santos Sobral, Renata de Barros Lima e Alexandre Loureiro, 2006.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3867-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.