



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS

CAMILA MELO BATISTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO
DA BIOMASSA *Sargassum vulgare* C. Agardh
PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE
EFLUENTES SINTÉTICOS**

Recife, 14 de junho de 2021

CAMILA MELO BATISTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO
DA BIOMASSA DE *Sargassum vulgare* C. Agardh
PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE
EFLUENTES SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento em Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais.

Linha de Pesquisa: Biotecnologia e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Mendonça de Almeida

Coorientador: Prof. Dr. Raphael Fonseca do Nascimento

Recife, 14 de junho de 2021

Ficha Catalográfica

B333a Batista, Camila Melo
Avaliação do potencial biotecnológico da biomassa de
Sargassum vulgare C. Agardh para remoção de metais pesados
de efluentes sintéticos / Camila Melo Batista, 2021
58f.: il.

Orientador: Sérgio Mendonça de Almeida
Coorientador: Raphael Fonseca de Almeida
Mestrado (Dissertação) - Universidade Católica de Pernambuco.
Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos
Ambientais. Mestrado em Desenvolvimento de Processos
Ambientais, 2021.

1. Alga marinha. 2. Adsorção. 3. Águas residuais – Purificação.
4. Biotecnologia. I. Título.

CDU 582.26

Luciana Vidal CRB-4/1338

CAMILA MELO BATISTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO
DA BIOMASSA DE *Sargassum vulgare* C. Agardh
PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE
EFLUENTES SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco de Pernambuco.

Data de Aprovação - 14/ 06 / 2021

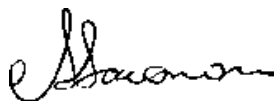
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sérgio Mendonça de Almeida (Orientador)
Universidade Católica de Pernambuco - UNICAP



Prof. Dr. Marcos Antônio de Lima (Titular Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE



Profa. Dra. Armanda Saconi Messias (Titular Externo)
Academia Pernambucana de Química

**RECIFE
2021**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, mãe, pai e irmã que sempre me apoiaram, mesmo quando as coisas estavam complicadas.

À Thayse Alves pela indicação do mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais e ajuda durante todo o mestrado.

Ao meu orientador, Sérgio Mendonça de Almeida e ao meu Coorientador, Raphael Fonseca do Nascimento pela paciência, dedicação e contribuição.

Ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais, na pessoa da Profa. Dra. Galba Maria de Campos Takaki (Coordenadora), demais professores, corpo de técnicos e funcionários administrativos pelo apoio, interesse e dedicação em prol da pesquisa e das aulas ministradas.

Agradeço a CAPES pela concessão da Bolsa de mestrado.

Aos meus colegas da turma 15 pelo apoio oferecido mesmo quando tudo parecia difícil para todos.

À Superintendência de Meio Ambiente da Prefeitura Municipal do Jaboatão dos Guararapes pela compreensão em me liberar para fazer o mestrado.

Acima de tudo a Deus por sua presença sempre constante.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO I	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 Recursos Hídricos e Poluição	15
3.2 Metais Pesados e Toxicidade	16
3.3 Alternativas para Remoção de Metais Pesados	18
3.3.1 Resíduos agrícolas	19
3.3.2 Material biológico	23
3.4. Algas Marinhas	28
3.4.1 Algas marrons ou pardas	31
REFERÊNCIAS	33
CAPÍTULO II	44
Abstract	45
1 Introduction	46
2 Material and Methods	48
2.1 Study area and sampling	48
2.2 Algal biomass preparation	48
2.3 Stock solution	49
2.4 Preparation of the modified electrode	49
2.5 Kinetic study	49
2.6 Toxicity bioassay	50
3 Results and Discussion	51

3.1 Algas biomass and metal remotion	51
3.2 Toxicity biossay	54
4 Conclusions	58
References	58
CAPÍTULO III	64
CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
ANEXOS	66

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 – Fontes de poluição do ambiente aquático.....15

Figura 2 – Efeito da toxicidade do metal em diferentes órgãos humanos.....18

CAPÍTULO II

Figure 1 – Localization of the Paiva Beach (), Pernambuco, Brazil.....48

Figure 2 – Calibration analytical curve of the differential voltammetric pulse DVPs of (A) Pb^{2+} and (B) Cd^{2+} (a) 1.0, (b) 2.0, (c) 4.0 and (d) 8.0 $mmolL^{-1}$, $pH = 7.2$, $v = 25 mV s^{-1}$52

Figure 3 – Removal rate of Pb^{2+} (A-B) and Cd^{2+} (C-D) to treated sample and no treated sample, $pH = 7.2$53

Figure 4 - Toxicity tests indicating the *L. sativa* root protrusion per treatment for 120h of exposure.....54

Figure 5 - Toxicity tests indicating the *L. sativa* root germination index (GI) of *Lactuca sativa* after 120 h of exposure.....55

Figure 6 - *Lactuca sativa* seeds in the petri dishes (A, B), 1st day, seed showing the root protrusion, only, exposed to Cd solutions (C), plantula from seed exposed to Pb solutions (D), after 120h, scale bars = 1mm.....57

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 – Alguns estudos realizados com resíduos agrícolas.....	19
Tabela 2 – Alguns estudos realizados com materiais biológicos.....	23
Tabela 3 - Taxa de remoção de metais pesados usando algas marinhas.....	29

CAPÍTULO II

Table 1 - All tests performed, AT = modified biomass with acid, ST = unmodified biomass, 200 = 0.2mm particula size, 200-500 = particula size interval of 0.2 to 0.5 mm, Pb = $Pb(NO_3)_2$ 8mM, Pb = $CdCl_2$, 8mMT.....	50
Table 2 - AT = modified biomass with acid, ST = unmodified biomass, 200 = 0.2mm particula size, 200-500 = particula size interval of 0.2 to 0.5 mm, with the removal percentage of Pb ($Pb(NO_3)_2$ 8mM, Cd = $CdCl_2$, 8mM.....	52
Table 3 - Elongation of the root, elongation of the hypocotyl and averages according to the treatments of the standard solution. significant differences ($p < 0.05$) compared to the control.....	56
Table 4 - Permanova test results, pairwise of all experiments (vars. elongation of the roo and of the hypocotyl) and averages according to the treatments of the standard solution. Significant differences ($p < 0.05$) yellow.....	56

RESUMO

Sérios problemas ambientais são causados pela presença de metais tóxicos em efluentes emitidos por diversas indústrias. Os tratamentos convencionais, normalmente usados para a remoção desses compostos xenobióticos, apresentam algumas desvantagens, pois além de serem, na maioria, processos onerosos, não conseguem remover totalmente os íons metálicos. A necessidade de tratamentos eficientes e econômicos que usem tecnologias ecológicas, a exemplo o uso de agentes biológicos, tais como bactérias, fungos, leveduras e algas, tem resultado no desenvolvimento de alternativas biotecnológicas de baixo custo e alta eficiência. Um processo bastante utilizado nas últimas décadas é a biossorção, pois através dela é possível realizar a remoção de metais pesados em efluentes, aliando um baixo custo com boa eficiência de remoção, além de mostrar-se menos agressiva ao meio ambiente. O emprego desta técnica apresenta rapidez do processo, seletividade e possibilidade de recuperação do metal ou reutilização do biossorvente. Esse trabalho teve como objetivo avaliar o potencial biotecnológico do *Sargassum vulgare* C. Agardh. na biossorção dos metais pesados, Cd^{2+} e Pb^{2+} em efluente sintético. Os experimentos foram realizados com a biomassa da macroalga (tratada e natural), para avaliar tempo de contato, velocidade de agitação e pH do meio. Os ensaios de toxicidade foram realizados utilizando *Lactuca sativa* (alface) como organismo-teste, foram retiradas 5 mL de cada solução teste e após uma exposição total de 120 horas, as análises e determinação de inibição do crescimento das raízes e radículas das alfaces foram realizadas. Através do estudo cinético foi avaliado a taxa de remoção dos metais pesados pela biomassa tratada e natural. As análises de remoção e quantificação dos metais pesados foram determinadas por voltametria. O ensaio da toxicidade mostrou que o Cádmio é mais tóxico do que o Chumbo e os resultados da cinética demonstraram que a biomassa apresentou melhores taxas de remoção para o chumbo.

Palavras-chave: Recursos Hídricos. Cádmio. Chumbo. Macroalgas. Biossorção.

ABSTRACT

Serious environmental problems are caused by the presence of toxic metals in effluents emitted by several industries. Conventional conventional ones, normally used for the removal of xenobiotic compounds, have some disadvantages, because in addition to being, for the most part, costly processes, it is unable to fully remove metal ions. The need for efficiency and efficiency using ecological technologies, an example of the use of biological agents, such as bacteria, fungi, yeasts and algae, has resulted in the development of low cost and high efficiency biotechnological alternatives. A process widely used in recent decades is biosorption, because it is possible to remove heavy metals in effluents, combining low cost with good removal efficiency, in addition to being less aggressive to the environment. The use of this technique presents quickness of the process, selectivity and possibility of recovery of the metal or reuse of the biosorbent. This work aimed to evaluate the biotechnological potential of *Sargassum vulgare* C. Agardh. in the biosorption of heavy metals, Cd²⁺ and Pb²⁺ in synthetic effluent. The experiments were carried out with the biomass of the macroalgae (treated and natural), to evaluate the contact time, drying speed and pH of the medium. Toxicity tests were performed using *Lactuca sativa* (lettuce) as a test organism, 5 ml of each test solution was removed and after a total exposure of 120 hours, the analysis and determination of growth inhibition of the lettuce roots and radicles were constructed. Through the kinetic study, a rate of removal of heavy metals by treated and natural biomass was evaluated. The analysis of removal and quantification of heavy metals was determined by voltammetry. The toxicity test showed that Cadmium is more toxic than Lead and the results of the kinetics showed that biomass has better removal rates for lead.

Keywords: Water resources. Cadmium. Lead. Macroalgae. Biosorption.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

O rápido crescimento populacional, aliado ao desenvolvimento econômico e a industrialização, tem exercido uma enorme pressão sobre ambientes naturais como a água, solo e atmosfera comprometendo a qualidade da água e os ecossistemas. Vários contaminantes, incluindo os metais pesados são lançados nos recursos hídricos, através da descarga de esgotos domésticos, efluentes e rejeitos de indústrias, mineração, metalurgia, galvanoplastia, acabamento de metais, curtume, fertilizantes, pesticidas, sem o tratamento adequado, causando um desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos (BARQUILHA; COSSICH; TAVARES et al., 2019; DE FREITAS; DA SILVA; VIEIRA, 2019; OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018; DEMEY; VICENTE; GUIBAL, 2018; BHARDWAJ; GUPTA; GARG, 2017).

Quando lançados em alta concentração nos ambientes aquáticos podem apresentar efeitos nocivos aos organismos que lá vivem, uma vez que apresentam características como bioacumulação, toxicidade, alta estabilidade química, baixa biodegradabilidade e alta solubilidade na água (OLAWALE, 2020; SHERMAN; BLUM; DVONCH et al., 2015). Cádmio, Mercúrio, Chumbo, Cobre, Níquel e Zinco, são alguns dos metais pesados, eles são divididos entre essenciais, quando possuem funções biológicas conhecidas para os seres vivos e não essenciais, quando não possuem funções biológicas conhecidas. A alta concentração dos metais pesados tanto os essenciais como os não essenciais na cadeia alimentar podem causar toxicidade, ameaçar os ecossistemas aquáticos e terrestres, além de afetar a qualidade da água (DE SOUZA CORAÇÃO; DOS SANTOS; DUARTE et al., 2020; KIM JONG-JOO; KIM YOU-SAM; KUMAR, 2019; SHERMAN; BLUM; DVONCH et al., 2015).

Existem vários métodos para tratamento de água e efluentes contendo metais pesados, como por exemplo, precipitação química, troca iônica, membrana de filtração, osmose reversa (ALIA; KANDILA; IBRAHEEMB, 2020). Contudo, alguns desses métodos apresentam desvantagens, como, alto custo, alta exigência de energia e reagentes, remoção incompleta de metais, geração de grandes quantidades de produtos de resíduos e lamas tóxicas que exige descarte cuidadoso, além de ser caro ao tratar quantidade de águas contaminadas em escala industrial contendo metais tóxicos em baixa concentração (AMERI; TAMJIDI; DEGHANKHALILI et al., 2020; CHENG; SHOW; LAU et al., 2019; SALAMA; ROH; DEV et al., 2019). Portanto há uma demanda crescente por tecnologias ecológicas, eficientes, de baixo custo para o tratamento de águas residuais (BURAKOV; GALUNIN; BURAKOVA et al., 2018; UDDIN, 2017). A literatura descreve agentes biológicos de alta eficiência, como: macroalgas (KATIYAR; PATEL; NGUYEN et al., 2021; LIN; LI; LUAN et al., 2020; LUCACI;

BULGARIU; POPESCU et al., 2020), seguido de microalgas (SANTINI; DA SILVA PENA; DE SOUSA FILHO et al., 2020) e fungos (ROZMAN; KALČÍKOVÁ; MAROLT et al., 2020).

No caso das algas, a troca iônica e a formação de compostos complexos tornam-se um esquema de adsorção de metal que ocorrem dentro das paredes celulares das algas (SALAMA; ROH; DEV et al., 2019). A estrutura da parede celular produz uma alta capacidade de ligação de algas, porque tem os vários grupos funcionais envolvidos, incluindo: a) ácido algínico, com grupos carboxílicos e polissacarídeos sulfatados, bem como ácido sulfônico, em matriz de algas marrons (WIN; MAW; HTUN, 2017), b) galactanas sulfatadas em algas vermelhas (VASCONCELOS; ARAÚJO; SANTANA, 2015), e c) uma cápsula externa composta por proteínas e / ou polissacarídeos em algas verdes (BULGARIU D.; BULGARIU L., 2012). Deste modo, algas marinhas modificadas ou naturais podem ser usadas como adsorventes de baixo custo (PUTRI; SYAFIQA, 2019; MAHMOOD; ZAHRA; IQBAL et al., 2017). Estudos realizados com macroalgas como adsorventes de metais em uma solução aquosa são limitados, destacando-se adsorção de Cu (II) por *Sargassum crassifolium* (PUTRI; SYAFIQA, 2019), Cr (III) por *Hydroclathrus clathrauts* (ALIA; KANDILA; IBRAHEEMB, 2020) e Pb (II) (DA YOUNG KANG, 2018), *Sargassum sp.* (WIN; MAW; HTUN, 2017). Assim, as macroalgas marinhas destacam-se pela remoção de metais pesados e pelo baixo custo como adsorvente de metais em efluentes industriais (PUTRI; SYAFIQA, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar o potencial biotecnológico de *Sargassum vulgare* C. Agardh na remoção de metais pesados poluidores de ambientes aquáticos como alternativa de tratamento de águas residuais contaminadas por esses metais em substituição aos métodos convencionais contribuindo para a preservação ambiental através da geração mínima de passível ambiental.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a capacidade adsorvente de *Sargassum vulgare* C. Agardh na remoção de cádmio e chumbo e solução sintética;
- Estudar a cinética do processo de adsorção do cádmio e chumbo por *Sargassum vulgare* C. Agardh;
- Realizar ensaios de toxicidade antes e após o tratamento com *Sargassum vulgare* C. Agardh.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Recursos Hídricos e Poluição

O Brasil possui 12 % de reservas de água doce disponíveis do total existente no planeta, enquanto alguns continentes como a Oceania possuem apenas 6 %, a Europa 7 % e a África 9 %. Mas o aumento populacional aliado a crescente industrialização e a expansão urbanística tem resultado na liberação excessiva de substâncias químicas no ambiente aquático, ameaçando o ecossistema aquático e de forma geral os recursos hídricos (DE SOUZA RAMOS; DE OLIVEIRA, DE REZENDE ARAÚJO, 2019; PEREIRA, 2019), além de causar impactos na economia, no meio ambiente e na saúde pública (PEREIRA, 2019; VERMA; KUILA, 2019; AHUTI, 2015).

A Figura 1 mostra algumas fontes de poluição do ambiente aquático

Figura 1 – Fontes de poluição do ambiente aquático



Fonte: Saldarriaga-Hernandez; Hernandez-Vargs; Iqbal et al. (2020).

Os principais impactos causados aos corpos de água estão: Alteração da biodiversidade devido à toxicidade, contaminação da água superficial por metais pesados, fertilizantes, pesticidas e herbicidas utilizados na agricultura. Afetando desta forma a qualidade da água e alterando principalmente as características físicas, químicas e biológicas (BILAL; RASHEED;

Batista, C.M. Avaliação do potencial biotecnológico da biomassa de *Sargassum vulgare*...

NABEEL et al., 2019; EL- SHEEKH; EL SABAGH; ABOUEL EL-SOUOD et al., 2019; BILAL; RASHEED; SOSA-HENÁNDEZ et al., 2018; SOARES; FARIA; ROSA, 2017).

Entre as principais consequências dos impactos estão: aumento da toxicidade dos corpos de água e dos organismos aquáticos, aumento dos custos de tratamento da água e impactos na saúde humana. Esgotos domésticos e indústrias, resíduos sólidos, rejeitos de mineração, uso de produtos agrícolas e precipitação de poluentes da atmosfera, estão entre as principais fontes de poluição (DE FREITAS; DA SILVA; VIEIRA, 2019; DE SOUZA RAMOS; DE OLIVEIRA, DE REZENDE ARAÚJO, 2019; SCHWEITZER; NOBLET, 2018).

A Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), além de classificar as águas superficiais, em doces, salobras e salinas, também estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes de forma a garantir a qualidade dos recursos hídricos superficiais. Já a Resolução CONAMA nº 430/2011 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para lançamento de efluentes em corpos receptores de forma direta ou indireta e tem como objetivo não alterar as características dos corpos de água. Ambas através de seus objetivos tornam-se instrumentos necessários para garantir a qualidade dos corpos de água.

3.2 Metais Pesados e Toxicidade

Os metais pesados possuem número atômico, massa atômica com valores altos, pertence ao grupo mais importante de poluentes das águas, são oriundas de várias fontes de poluição, principalmente as antrópicas (LIMA; SILVA; YOSHIOKA et al., 2015).

Os metais pesados como Níquel, Zinco, Cobalto e Crômio são considerados essenciais, pois possuem funções biológicas conhecidas nos organismos vivos, esses metais em pequenas concentrações não são tão tóxicos ao ambiente aquático e ainda são considerados como micronutrientes. Já os metais pesados não essenciais, a exemplo, Cádmio, Chumbo e Mercúrio são aqueles que não têm função biológica conhecida podendo ser tóxicos para os seres vivos mesmo em pequenas concentrações. Contudo, tanto os metais essenciais e não essenciais quando lançados em alta concentração nos ambientes aquáticos são potencialmente tóxicos levando a impactos adversos no ecossistema aquático (DE SOUZA CORAÇÃO; DOS SANTOS; DUARTE et al., 2020; KIM JONG-JOO; KIM YOU-SAM; KUMAR, 2019).

Quando lançados no ambiente aquático, os metais pesados afetam o equilíbrio, já que não são removidos por autopurificação, não são quimicamente e nem biologicamente degradados apesar de serem necessários como micronutrientes (metais essenciais). Sua alta concentração representa uma ameaça aos organismos aquáticos, uma vez que eles possuem alta toxicidade, estabilidade química, alta mobilidade, alta capacidade de se acumular na cadeia alimentar por serem bioacumulativos atingindo também o homem e provocando efeitos tóxicos muitas vezes letais devido às disfunções metabólicas (WANG; ZHOU; KUANG et al., 2020; EL-WAKEEL; MOGHAZY; LABENA et al., 2019; PEREIRA, 2019; SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018; ZHAO; WANG; XIE et al., 2015).

Os efeitos biológicos que esses metais podem provocar aos organismos vivos dependem entre outros fatores das propriedades físicas como as químicas das substâncias, da dose ou concentração ambiental, do tempo de exposição, das vias de contato e do período de desenvolvimento no qual o organismo foi exposto (CARVALHO; LIRA; WATANB et al., 2017).

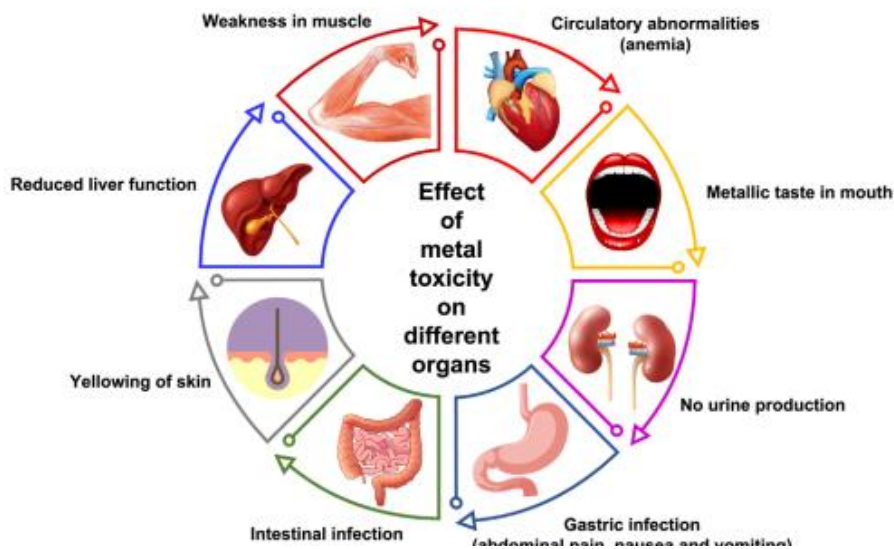
Entre os principais metais tóxicos estão o Cádmio e Chumbo:

- Chumbo: é um metal tóxico, a exposição prolongada ao chumbo pode afetar as funções nervosas, sistema reprodutor, sistema gastrointestinal, causar danos aos rins, convulsões, aborto, cegueira, podendo substituir o cálcio em locais onde ele é necessário para seu funcionamento, é potencialmente tóxico para a vida aquática e é resultado da aplicação de produtos químicos como os inseticidas que contém chumbo (SINGH; KUMAR; DHANJAL et al., 2021; FAGERBERG; BORNÉ; BARREGARD et al., 2017; LUCCA, 2017). Nas plantas causa clorose, atrofia, inibe a fotossíntese e crescimento da raiz, afeta a atividade enzimática, além de causar danos ao DNA (PANT; LOBO; SINGH, 2020; NAS; ALI, 2018).
- Cádmio: O cádmio possui efeitos carcinogênicos e mutagenicidade tanto para o organismo humano como para os animais, é tóxico até mesmo em pequenas concentrações, possui meia vida que varia de 10 a 30 anos, provoca problemas respiratórios, bronquites, arteriosclerose e hipertensão (SINGH; KUMAR; DHANJAL et al., 2021; FAGERBERG; BORNÉ; BARREGARD et al., 2017). Nos animais ainda causa necrose hepatocelular e afeta o sistema reprodutor (KHAFAGO, 2019). Já nas plantas afeta a germinação, o crescimento e atividade enzimática, causa atrofia da raiz, clorose, desequilíbrio nutricional, reduz o teor de clorofila e da fotossíntese (HERNÁNDEZ-BARANDA; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ; PEÑA-ICART et al., 2019;

Batista, C.M. Avaliação do potencial biotecnológico da biomassa de *Sargassum vulgare*...

GUILHERME; OLIVEIRA; SILVA, 2015). Concentração elevada no ambiente aquático tem impactos negativos nos organismos marinhos. A Figura 2 mostra alguns efeitos da toxicidade dos metais pesados causado nos órgãos humanos.

Figura 2. Efeito da toxicidade do metal pesados em diferentes órgãos humanos



Fonte: Singh; Kumar; Dhanjal et al. (2021).

3.3 Alternativas para Remoção de Metais Pesados

Como os métodos tradicionais para tratar águas residuais ou efluentes industriais contaminados por metais pesados, tais como: precipitação química, troca iônica, filtração por membrana e osmose reversa apresentam certas limitações, como, não são eficazes quando a concentração do metal pesado é baixa menos de 100 mg/L^{-1} (apresentando baixa eficiência na remoção dos metais pesados), são caros quando aplicados no tratamento de grandes volumes de águas contaminadas por íons de metais pesados, tornando-se difíceis de serem aplicados em escala industrial, além de alto custo de energia, uso de produtos químicos, baixa seletividade, produção de lodo e subprodutos tóxicos que requerem descarte adequado (OLAWALE, 2020; DEMEY; VICENTE; GUIBAL, 2018; RAOUF MS; RAHEIM ARM, 2017; FOROUTAN; KHOO; RAMAVANDI et al., 2017).

Em contrapartida a esses métodos, há uma procura por tecnologias ecológicas que sejam menos onerosas que os tratamentos convencionais, de baixo custo e eficiente para a remoção de metais pesados de águas e efluentes (SINGH; KUMAR; DHANJAL et al., 2021).

Portanto, para diminuir os impactos negativos causados pelos metais pesados quando lançados no meio aquoso sem tratamento prévio ou em alta concentração, alternativas que usem materiais biológicos e resíduos agrícolas em substituição aos métodos tradicionais têm sido estudadas (KADHON; ALBAYATI; ALALWAN et al., 2020; XU; MCKAY, 2017; YADAV; GUPTA; KUMAR et al., 2017).

3.3.1 Resíduos agrícolas

Os resíduos agrícolas têm sido utilizados quanto à eficiência de remoção de íons metálicos de águas residuais contaminadas, já que eles estão disponíveis em grande quantidade, são de baixo custo e tem apresentado interesse devido ao seu aproveitamento (KADHON; ALBAYATI; ALALWAN et al., 2020; XU; MCKAY, 2017). A Tabela 1 mostra alguns estudos realizados com resíduos agrícolas feitos entre os anos de 2015 e 2021.

Tabela 1 - Alguns estudos realizados com resíduos agrícolas

Metal	Resíduos agrícolas	Método	Citação
Cr (VI)	Sementes de Noni (<i>Morinda citrifolia L.</i>)	Caracterização e uso de Noni (<i>Morinda citrifolia L.</i>) sementes para remover íons hexavalente de Crômio de soluções aquosas.	Sampaio; De Freitas; De Souza et al., 2015
Cu, Pb e Cd	Serragem de pinho modificada com ácido cítrico.	Adsorção de íons de metais pesados divalentes de solução aquosa.	Zhou; Zhang; Gu et al., 2015
Cu	Casca de amendoim	Uso de adsorvente para remoção de metais pesados (Cobre) de soluções aquosas.	Ali; Hamad; Husein, 2016
Cd (II) e Pb (II)	Madeira de teca (<i>Tectona grandis</i>) modificada com ácido cítrico.	Usado para biossorver íons de Cd (II) e Pb (II).	Do Nascimento; Dos Santos; De Oliveira et al., 2016
Cu, Pb e Zn	Resíduos de café	Adsorção de metais pesados de soluções aquosas por resíduos de café.	Wu; Kuo; Guan, 2016
Cd, Cu, Ni e Pb	Fruta da palma africana (carvão ativado)	Avaliação da eficiência de remoção de metais pesados por carvão ativado de baixo custo a partir de frutos da palmeira africana.	Abdulrazak; Hussaini; Sani, 2017

Mn	Casca de banana	Remoção de Mn (II) da água usando cascas de banana quimicamente modificadas como adsorvente eficiente.	Ali, 2017
Cr	Turfa canadense	Adsorção de Crômio hexavalente de soluções aquosas usando turfa canadense e fibra de coco.	Chwastowski; Staroń; Koloczek et al., 2017
Cr	Fibra de coco	Adsorção de Crômio hexavalente de soluções aquosas usando turfa canadense e fibra de coco.	Chwastowski; Staroń; Koloczek et al., 2017
Cu (II) e Cd (II)	Palha de arroz pré-tratada	Bissorção em Cobre (II) e Cádmio (II) usando palha de arroz pré-tratada e casca de arroz.	Li; Law; Chan, 2017
Cu (II) e Cd (II)	Casca de arroz	Estudo de bissorção em Cobre (II) e Cádmio (II) usando palha de arroz pré tratada e casca de arroz.	Li; Law; Chan, 2017
Cd	Frutos de pinhão (<i>Jatropha curcas</i> L.)	Remoção de Cádmio da água usando resíduos de frutos de pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> L.).	Nacke; Gonçalves; Coelho et al., 2017
Pb	Serragem (madeira de Carito- <i>Enterolobium cyclocarpum</i>)	Adsorção íons de chumbo de solução aquoso.	Nunez-Hernandez; Colpas-Castillo; Fernandez-Maestre et al., 2017
Fe e Mn	Palha de milho	Resíduos agrícolas e agroindustriais como adsorventes alternativos de manganês e ferro em sistema aquoso.	Furlan; Consolin N.; Consolin, M. et al., 2018
Fe e Mn	Palha de soja.	Resíduos agrícolas e agroindustriais como adsorventes alternativos de manganês e ferro em sistema aquoso.	Furlan; Consolin N.; Consolin, M. et al., 2018
Fe e Mn	Palha de trigo	Resíduos agrícolas e agroindustriais como adsorventes alternativos de manganês e ferro em sistema aquoso.	Furlan; Consolin N.; Consolin, M. et al., 2018
Fe (II)	Café e chá em pó	Bissorção de Fe (II) em café e chá em pó.	Elsherif; El – Hashan; Haider, 2018
Pb	Soja	Remoção adsortiva de chumbo e arsênio da solução aquosa usando soja como um novo biossorvente.	Gaur; Kukreja; Yadav et al., 2018
Cu, Cd e Cr	Farelo de trigo	Remoção de cobre, cádmio e Crômio de águas residuais por farelo de trigo modificado usando o projeto Box-Behnken.	Renu; Agarwal Singh, 2018
Cu e Pb	Serragem de pinho (<i>Pinus halepensis</i>)	Remoção de metais pesados (Cu, Pb) de soluções aquosas usando serragem de pinho (<i>Pinus</i>	Semerjian, 2018

		<i>halepensis</i>).	
Cr (VI)	Casca de laranja	Cinética de adsorção de usando casca de laranja para captação de Cr (VI) da água.	Tejada-Tovar; González-Delgado; Villabona-Ortiz, 2018
Cu (II), Cd (II), Pb (II) e Fe (II)	Casca de vagem de Cacau	Estudos de equilíbrio e cinética da adsorção de Cu (II), Cd (II), Pb (II) e Fe (II) em solução aquosa usando casca de vagem de cacau (<i>Theobroma cacao</i>)	Obike; Igwe; Emeruwa et al., 2018
Cr	Pó de café e chá residual	Remoção de Crômio de águas residuais sintéticas por adsorção de café e chá residual misturado.	Cherdchoo; Nithettham; Charoenpanich, 2019
Cu	Palha de trigo	Adsorção de íon cobre da solução por palha de trigo modificada com polietilenimina.	Dong; Du; Duyu et al., 2019
Cr (VI)	Palha de milho	Remoção de Crômio (VI) da água por carbono poroso derivado da palha de milho.	Ma; Yang; Gao, 2019
Ni, Cu e Cd	Casca de ovo	Remoção de metais pesados de águas residuais usando casca de ovo.	Makuchowska-Fryc, 2019
Pb	Biocarvão de palha de milho	Remoção de chumbo de soluções aquosas usando biochars derivados de palha de milho, casca de laranja e casca de pistache.	Mireles; Parsons; Trad et al., 2019
Pb	Casca de laranja	Remoção de chumbo de soluções aquosas usando biochars derivados de palha de milho, casca de laranja e casca de pistache.	Mireles; Parsons; Trad et al., 2019
Pb	Casca de pistache	Remoção de chumbo de soluções aquosas usando biochars derivados de palha de milho, casca de laranja e casca de pistache.	Mireles; Parsons; Trad et al., 2019
Pb (II) e Cr (VI)	Casca de arroz	Remoção de Pb (II) e Cr (VI) da solução aquosa.	Mitra; Bar; Das, 2019
Cd, Pb e Zn	Milho	Biossorção de metais tóxicos e outros poluentes da água pela planta de milho (milho).	Sharma; tomer; Singh et al., 2019
Hg	Cacau pré-tratada quimicamente	Cinética de adsorção de mercúrio e níquel usando cascas de cacau pré-tratada quimicamente (<i>Theobroma cacao</i>).	Tejada-Tovar; Villabona-Ortiz; González-Delgado et al., 2019
Pb (II), Zn (II), Cu (II) e Cd (II)	Carvão ativado de ramos de oliveira	Remoção de metais pesados de soluções aquosas por adsorção usando carvão ativado de ramos de oliveira.	Alkherraz; Ali; Elsherif, 2020

Cr (VI)	Casca de coco	Remoção de Crômio hexavalente do meio aquoso usando adsorvente de baixo custo derivado da casca do coco.	Chandana; Krushnamurty; Suryakala et al., 2020
Cd e Ni	Casca de laranja modificada	Remoção de metais pesados de solução aquosa.	Faisal; Al-najjar; Al-Sharify 2020
Pb e Cd	Casca de ovo	A aplicação de cascas de ovo e bagaço de cana-de-açúcar como potenciais biomateriais na remoção de metais pesados de soluções aquosas.	Isa; Harripersadth; Musnge et al., 2020
Pb e Cd	Bagaço de cana-de-açúcar	A aplicação de cascas de ovo e bagaço de cana-de-açúcar como potenciais biomateriais na remoção de metais pesados de soluções aquosas.	Isa; Harripersadth; Musnge et al., 2020
Pb (II)	Coco dessecado	Aplicação do resíduo de coco carbonáceo eficaz para absorções de metais pesados por adsorção.	Rahim; Mohsin; Thanabalan et al., 2020
Cd, Co, Cr, Mn, Ni e Pb	Casca de limão	Adsorção simultânea de metais pesados de água por casca de limão.	Šabanović; Memić; Sulejmanović et al., 2020
Cr e Cu (II)	Casca de amêndoa	Biossorção simultânea e contínua de íons Cr e Cu (II) de efluente de curtume industrial usando casca de amêndoa em coluna de leito fixo	Yahya; Abubakar; Obayomi et al., 2020
Cr	Casca de pomelo (laranja natal)	Remoção de Crômio hexavalente em soluções aquáticas por casca de pomelo.	Wang; Zhou; Kuang et al., 2020
Cr (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) e Pb (II)	<i>Mentha piperita</i> (<i>Hortelã pimenta</i>).	Remoção de metais pesados Cr (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II) de solução aquosa por extrato de <i>Mentha piperita</i> .	Yücel E.; Yücel M., 2020
Pb	Casca de banana	Remoção de chumbo (II) de águas residuais usando cascas de banana.	Afolabi; Musonge; Bakare, 2021
Cr, Ni e Pb	Madeira queimada (<i>Pinus</i> spp.)	Determinar um pH ótimo que remova a quantidade máxima de Crômio, Níquel e Chumbo utilizando material de baixo custo.	Cruz-Lopes; Macena; Esteves et al., 2021
Cr, Ni e Pb	Madeira (<i>Pinus</i> spp.)	Determinar um pH ótimo que remova a quantidade máxima de Crômio, Níquel e Chumbo utilizando material de baixo custo.	Cruz-Lopes; Macena; Esteves et al., 2021
Cr, Ni e Pb	Casca de castanha, (<i>Castanea sativa</i>)	Determinar um pH ótimo que remova a quantidade máxima de Crômio, Níquel e Chumbo utilizando material de baixo custo.	Cruz-Lopes; Macena; Esteves et al., 2021

Cr, Ni e Pb	Casca de noz (<i>Carya illinoensis</i>)	Determinar um pH ótimo que remova a quantidade máxima de Crômio, Níquel e Chumbo utilizando material de baixo custo.	Cruz-Lopes; Macena; Esteves et al., 2021
Pb e Ni	Bagaço de cana-de-açúcar	Remoção de chumbo e níquel de águas residuais não tratadas usando Resíduos agrícolas de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente eficiente.	Ezeonuegbu; Machido; Whong et al., 2021
Cr (VI), Cu e Zn	Banana carbonizada	Remoção de metais pesados de soluções aquosas usando banana carbonizada e cascas de laranja.	Prasetyaningtyas; Putri; Moazeni et al., 2021
Cr (VI), Cu e Zn	Cascas de laranja	Remoção de metais pesados de soluções aquosas usando banana carbonizada e cascas de laranja	Prasetyaningtyas; Putri; Moazeni et al., 2021
Cd e Pb	Feijão (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.)	Biossorção de Cádmio (II) e Chumbo (II) em solução aquosa usando resíduos agrícolas de <i>Phaseolus vulgaris</i> L.	Salazar-Pinto; Zea-Linares; Villanueva-Salas et al., 2021

Fonte: Autoria própria (2021).

3.3.2 Material biológico

Os materiais biológicos, como algas marinhas, plantas aquáticas, fungos e bactérias, tem mostrado potencial para remover metais pesados de águas residuais contaminadas, uma vez que, esses materiais são de baixo custo, possui capacidade de ligação e seletividade altas para metais pesados. (SALAMA; ROH; DEV et al., 2019; BURAKOV; GALUNIN; BURAKOVA et al., 2018; MAHMOOD; ZAHRA; IQBAL et al., 2017; UDDIN, 2017; YADAV; GUPTA; KUMAR et al., 2017) a Tabela 2 mostra estudos realizados com os materiais biológicos acima citados para remoção de metais pesados de soluções aquosas feitos entre os anos 2015 e 2021.

Tabela 2. Alguns estudos realizados com materiais biológicos

Metal	Material biológico	Método	Citação
<u>Algas Marinhas</u>			
As	<i>Sargassum wightii</i>	Avaliação da biomassa de macroalgas para remoção de metal pesado de solução aquosa.	Christobel; Lipton, 2015
Hg (III)	<i>Sargassum glaucescens</i>	Remoção de mercúrio (II) de soluções aquosas por biossorção de biomassa.	Esmaeili; Saremnia; Kalantari, 2015
Hg (II) e Cu (II)	<i>Sargassum fusiforme</i>	Biossorção de Hg (II) e Cu (II) por biomassa de <i>Sargassum fusiforme</i> em solução aquática.	Huang; Lins, 2015

Fe (III)	<i>Sargassum vulgare</i>	Biossorção de Fe (III) de solução aquosa usando alga marrom.	Benaisa; El Mail; JBari, 2016
Pb	<i>Padina minor</i>	Biossorção de chumbo usando macroalgas em solução aquosa.	Putri, 2016
Pb	<i>Sargassum crassifolium</i>	Biossorção de chumbo usando macroalgas em solução aquosa.	Putri, 2016
Cd (II)	<i>Sargassum sp.</i>	Remoção de cádmio (II) de soluções aquosas usando macroalgas marinhas como biomassa absorvente.	Rao; Prasad; Kumar et al., 2016
Ni (II) e Cu (II)	<i>Sargassum sp.</i>	Biossorção de íons Metálicos em batelada e colunas de leito fixo por alga marinhas livres e imobilizadas.	Barquilha; Cossich; Tavares et al., 2017
Cd	<i>Sargassum cymosum</i>	Mudanças no metabolismo e organização celular após exposição de longo prazo ao cádmio.	Costa; Simioni; Pereira et al., 2017
Cr e Cd	<i>Sargassum filipendula</i>	Biossorção de metais tóxicos utilizando o resíduo de extração de alginato das algas marrons <i>Sargassum filipendula</i> como um trocador de íons natural.	Cardoso; Costa; Nishikawa et al., 2017
Cd ²⁺ e Zn ²⁺	<i>Sargassum sp.</i>	Estudo comparativo da biomassa natural e modificada para remoção de metais pesados de águas residuais.	Mahmood; Zahra; Iqbal et al., 2017
Cd e Pb	<i>Sargassum sp.</i>	Biossorção de cádmio e chumbo de águas residuais industriais semissintéticas.	Win; Maw; Htun, 2017
Fe	<i>Sargassum vulgare</i>	Potencial de biomassa de algas marrons como novo biossorvente de ferro: cinético, equilíbrio e estudo termodinâmico.	Benaisa; Arhoun, El Mail et al., 2018
Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Hg	<i>Sargassum fusiforme</i>	Extrato de <i>Sargassum fusiforme</i> para remoção de metais pesados de solução aquosa.	Da Young Kang, 2018
Cu, Cd e Zn	<i>Sargassum fusiforme</i>	Biocarvão derivados de macroalgas marinhas desperdiçadas e seu potencial para remoção de metais pesados em solução aquosa.	Poo; Son; Chang et al., 2018
Cu, Cd e Zn	<i>Saccharina japonica</i>	Biocarvão derivados de macroalgas marinhas desperdiçadas e seu potencial para remoção de metais pesados em solução aquosa.	Poo; Son; Chang et al., 2018

Ni (II) e Co (II)	<i>Sargassum sp.</i>	Biossorção de íons níquel (II) e cobre (II) por <i>Sargassum sp.</i> e produtos de extração de alginato.	Barquilha; Cossich; Tavares et al., 2019
Fe ³⁺	<i>Sargassum vulgare</i>	Imobilização de algas marrons <i>Sargassum vulgare</i> para remoção de Fe ³⁺ em lote e coluna de leito fixo.	Benaisa; Arhoun; Ville-Guzman et al., 2019
Ag e Cu ²⁺	<i>Sargassum filipendula</i>	Biossorção competitiva de íons metálicos em resíduos de macroalgas marrons.	Nascimento Júnior; Silva; Vieira, 2019
Cu	<i>Sargassum dentifolium</i>	Biossorvente de algas como ferramenta básica para remoção de metais pesados.	El-wakeel; Moghazy; Labena et al., 2019
Cr (IV)	<i>Sargassum dentifolium</i>	Adsorção de crómio hexavalente usando biomassa de <i>Sargassum dentifolium</i> .	Husien; Labena; El-Belely et al., 2019
Pb e Cr	<i>Sargassum crassifolium</i>	Biossorção de chumbo usando macroalga <i>Sargassum crassifolium</i> em solução aquosa.	Putri e Syafiqua, 2019
Pb e Cr	<i>Hydroclathrus clathrauts</i>	Biossorção de íons Pb 2+ e Cr 3+ da solução aquosa por duas macroalgas marinhas marrons.	Alia; Kandila; Ibraheemb, 2020
Pb e Cr	<i>Cystoseira barbata</i>	Biossorção de íons Pb 2+ e Cr 3+ da solução aquosa por duas macroalgas marinhas marrons.	Alia; Kandila; Ibraheemb, 2020
Ag(I) e Cu ²⁺	<i>Sargassum filipendula</i>	Biossorção de leito fixo de íons metálicos usando resíduo de alga marinha.	Nascimento Júnior; Silva; Vieira, 2020
Cd, Cr, Pb, Hg, Cu e Zn	<i>Filo phaeophyta</i>	Aplicação de algas para adsorção de metais pesados.	Lin; Li; Luan et al., 2020
Cu (II)	<i>Ascophyllum nodosum</i>	Adsorção de cobre (II) em solução aquosa usando biocarvão derivados de algas.	Katiyar; Patel; Nguyen et al., 2021
Algas verdes			
As	<i>Ulva fasciata</i>	Avaliação da biomassa de macroalgas para remoção de metal pesado de solução aquosa.	Christobel; Lipton, 2015
Al, As, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Mn e Ni	<i>Spirogyra</i>	Potencial absorvente para metais pesados da água de mina de carvão.	Vetrivel; Diptanghu; Ebhin et al., 2017
Cu	<i>Ulva fasciata</i>	Biossorvente de algas como ferramenta básica para remoção de metais pesados.	El-wakeel; Moghazy; Labena et al., 2019
Cd, Cr, Pb, Hg, Cu e Zn	<i>Filo chlorophyta</i>	Aplicação de algas para adsorção de metais pesados.	Lin; Li; Luan et al., 2020

Cu (II)	<i>Schizomeris leibleinii</i>	Biossorção de cobre (II) a partir de solução aquosa usando alga verde <i>Schizomeris leibleinii</i> .	Tavana; Pahlavanzadeh; Zarei, 2020
Algas vermelhas			
As	<i>Gracilaria corticada</i>	Avaliação da biomassa de macroalgas para remoção de metal pesado de solução aquosa.	Christobel; Lipton, 2015
Hg (III)	<i>Gracilaria corticada</i>	Remoção de mercúrio (II) de soluções aquosas por biossorção de biomassa.	Esmaeili; Saremnia; Kalantari, 2015
Pb	<i>Eucheumia spinosum</i>	Biossorção de chumbo usando macroalgas em solução aquosa.	Putri, 2016
Cd, Cr, Pb, Hg, Cu e Zn	<i>Filo rhodophyta</i>	Aplicação de algas para adsorção de metais pesados.	Lin; Li; Luan et al., 2020
Cu (II)	<i>Callithamnion corymbosum sp.</i>	Adsorção de íons em materiais adsorventes obtidos de algas vermelhas marinhas.	Lucaci; Bulgariu; Popescu et al., 2020
Macrófitas			
Cr e Pb	<i>Salvinia natans</i>	Biossorção binária e única pelas macrófitas aquáticas.	Lima; Silva; Vieira, 2016
Zn e Cu	<i>Paspalum repens</i>	Avaliação da biomassa seca da macrófita amazônica <i>Paspalum repens</i> para avaliação como material adsorvente dos metais pesados Zn e Cu.	Kimura; Santos; Fonseca et al., 2017
Cu	<i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms. (Pontederiaceae)	Efeito da concentração e do tempo de exposição no acúmulo de cobre em <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms. (Pontederiaceae).	Lunardi; Freitas; Souza et al., 2017
Cu e Pb	<i>Pontederia rotundifolia</i> (L.f.) (Pontederiaceae)	Adsorção de íons Cu ²⁺ e Pb ²⁺ pela biomassa de <i>Pontederia rotundifolia</i> (Lf) (Pontederiaceae) e <i>Salvinia biloba Raddi</i> (Salviniaceae).	De Freitas; Battirola; De Andrade, 2018
Cu e Pb	<i>Salvinia biloba Raddi</i> (Salviniaceae)	Adsorção de íons Cu ²⁺ e Pb ²⁺ pela biomassa de <i>Pontederia rotundifolia</i> (Lf) (Pontederiaceae) e <i>Salvinia biloba Raddi</i> (Salviniaceae).	De Freitas; Battirola; De Andrade, 2018
Hg	<i>Salvinia biloba Raddi</i> (Salviniaceae)	Bioacumulação e biossorção de mercúrio por <i>Salvinia biloba Raddi</i> (Salviniaceae).	Casagrande; Dos Reis; Arruda et al., 2018
Fe, Cu, Cd, Cr, Zn e Ni	<i>Eichhornia crassipes</i> (aguapé)	Remediação de metais pesados / metalóides de águas residuais usando macrófitas flutuantes livres de um pântano natural.	Rai, 2019
Fe, Cu, Cd, Cr, Zn e Ni	<i>Pistia stratiotes</i> (alface-d'água),	Remediação de metais pesados / metalóides de águas residuais usando macrófitas flutuantes livres de um pântano natural	Rai, 2019

Fe, Cu, Cd, Cr, Zn e Ni	<i>Spirodela polyrhiza</i> (uma lentilha d' água)	Remediação de metais pesados / metalóides de águas residuais usando macrófitas flutuantes livres de um pântano natural	Rai, 2019
Cu e Pb	<i>Eichhornia crassipes</i>	Remoção de Cu (II) e Pb (II) de soluções aquosas pela biomassa seca Aguapé: cinética de adsorção	De Freitas; Da Silva; Vieira, 2019.
Cd e Ni	<i>Cymodocea nodosa</i>	Biossorção de íons cádmio e níquel usando macrófita marinha.	Moawad; El-Sayed; El-Naggar 2020

Fungos e Bactérias

Zn, Pb, Cr, Cd, Cu, Co	<i>Saccharomyces Cerevisiae</i> (Levedura)	Biossorção de metais pesados de soluções aquosas.	Farhan; Khadom, 2015
Cu, Pb e Cd.	<i>Penicillium janthinillum</i>	Utilização da biomassa de conídios de fungos para remover metais pesados da solução aquosa por meio de imobilização.	Cai; Xu; Deng et al., 2016
Cr	<i>Trichoderma sp.</i> (Fungo)	Otimização da biossorção de Crômio por adsorvente fúngico, e seus estudos de dessorção.	Smily; Sumithra, 2017
Pb	Carboxymethylated Bacterial Cellulose (sintética)	Remoção do Chumbo da água pelo adsorvente celulose bacteriana carboximetilada.	Rossi; Rojo; Cerrutti et al., 2018
Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn	<i>Aspergillus penicillioides</i>	Biossorção de metais pesados por fungos halofílicos.	Bano; Hussain; Akbar et al., 2018
Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn	<i>Aspergillus gracilis</i>	Biossorção de metais pesados por fungos halofílicos.	Bano; Hussain; Akbar et al., 2018
Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn	<i>Aspergillus flavus</i>	Biossorção de metais pesados por fungos halofílicos.	Bano; Hussain; Akbar et al., 2018
Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn	<i>Aspergillus strictus</i>	Biossorção de metais pesados por fungos halofílicos.	Bano; Hussain; Akbar et al., 2018
Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn	<i>Sterigmatomyces halophilus</i>	Biossorção de metais pesados por fungos halofílicos.	Bano; Hussain; Akbar et al., 2018
Cr (IV)	<i>Pleurotus ostreatus</i> (Fungo)	Biossorção de Crômio hexavalente por <i>Pleurotus ostreatus</i> .	Da Rocha Ferreira; Vendruscolo; Antoniosi Filho, 2019.
Cd, Cu e Pb	<i>Penicillium chrysogenum</i>	Remoção de metais pesados de águas residuais utilizando fungos de baixo custo.	Alothman; Bahkali; Khiyami et al., 2020
Cd, Cu e Pb	<i>Aspergillus ustuse</i>	Remoção de metais pesados de águas residuais utilizando fungos de baixo custo.	Alothman; Bahkali; Khiyami et al., 2020
Cr (VI)	<i>Aspergillus fumigatus</i>	Remoção de Crômio hexavalente usando fungos filamentosos	Modkovski; Scapini; Dalastra et al., 2020

Cr (VI)	<i>Cladosporium spp</i>	Remoção de Crômio hexavalente usando fungos filamentosos	Modkovski; Scapini; Dalastra et al., 2020
Cr (VI)	<i>Penicillium commune</i>	Remoção de Crômio hexavalente usando fungos filamentosos	Modkovski; Scapini; Dalastra et al., 2020
Cr (VI)	<i>Paecilomyces lilacinus</i>	Remoção de Crômio hexavalente usando fungos filamentosos	Modkovski; Scapini; Dalastra et al., 2020
Cr (VI)	<i>Fusarium equiseti</i>	Remoção de Crômio hexavalente usando fungos filamentosos	Modkovski; Scapini; Dalastra et al., 2020
Pb e Cu	<i>Ganoderma lucidum</i>	Potencial de resíduos de biomassa fúngica para remoção de Chumbo e Cádmi	Rozman; Kalčíková; Marolt et al., 2020

Fonte: Autoria própria (2021).

3.4 Algas Marinhas

As algas marinhas são seres vivos aquáticos, autotrófitos fotossintetizantes, são encontradas em ambientes doces e marinhos, possuem crescimento rápido podendo crescer até 60 metros de comprimento e são divididas em microalgas (unicelulares) e macroalgas (multicelulares) (ARUMUGAM; CHELLIAPAN; KAMYAB et al., 2018; JEROLD; VIGNESHWARAN; SIVASUBRAMANIAN, 2015).

De acordo com Bugs, Cupertini, Wolf et al., (2018), as macroalgas são classificadas em três grupos principais:

1. Algas vermelhas pertencentes ao filo Rhodophyta;
2. Algas verdes pertencem ao filo Clorophyta e;
3. Algas marrons ou pardas filo Phaeophyta.

Há um grande interesse no uso de algas marinhas, para tratar águas residuais contaminadas por metais pesados através da sorção (ARUMUGAM; CHELLIAPAN; KAMYAB et al., 2018). Alguns estudos têm demonstrado que as algas marinhas são um dos mais importantes bio-sorventes por possuir alta taxa de recuperação das águas residuais contaminadas por diversos metais pesados (ARUMUGAM; CHELLIAPAN; KAMYAB et al., 2018). A Tabela 3

mostra alguns estudos realizados com resultados expressivos da taxa de remoção de metais pesados por algas marinhas.

Tabela 3 – Taxa de remoção de metais pesados usando algas marinhas

Metal	Bioadsorventes	Taxa de remoção	Citação
As	<i>Ulva fasciata</i> (alga verde)	84,60 %	Christobel; Lipton, 2015
Hg (III)	<i>Gracilaria corticada</i> (alga vermelha)	90,00 %	Esmaeili; Saremnia Kalantari, 2015
Pb	<i>Eucheumia spinosum</i> (alga vermelha), <i>Padina minor</i> (alga marron ou parda)	97-98 %	Putri, 2016
Pb	<i>Padina minor</i> (alga marron ou parda)	97-98 %	Putri, 2016
Pb	<i>Sargassum crassifolium</i> (alga marron ou parda)	97-98 %	Putri, 2016
Cd (II)	<i>Sargassum sp.</i> (alga marron ou parda)	93 %	Rao; Prasad; Kumar et al., 2016
Cd	<i>Sargassum cymosum</i> (alga marron ou parda)	90 %	Costa; Simioni; Pereira et al., 2017
Cd e Zn	<i>Sargassum sp.</i> (alga marrom)	95,3 % para Zn e 90,1 % para Cd	Mahmood; Zahra; Iqbal et al., 2017
Cu, Cd e Zn	<i>Sargassum fusiforme</i>	90 % para os três metais pesados	Poo; Son; Chang et al., 2018
Cu, Cd e Zn	<i>Saccharina japonica</i>	98 % para os três metais pesados	Poo; Son; Chang et al., 2018
Cu	<i>Sargassum dentifolium</i>	71 %	El-wakeel; Moghazy; Labena et al., 2019
Cu	<i>Ulva fasciata</i> (alga verde)	88 %	El-wakeel; Moghazy; Labena et al., 2019
Cd, Hg, Pb, Cu, Fe, Ni, Cr e Co	<i>Sargassum crassifolium</i>	99 %	Putri e Syafiqua, 2019
Cu	<i>Sargassum dentifolium</i> (alga marrom)	71 %	El-wakeel; Moghazy; Labena et al., 2019
Cu	<i>Ulva fasciata</i> (alga verde)	88 %	El-wakeel; Moghazy; Labena et al., 2019
Pb e Cr	<i>Hydroclathrus clathrauts</i> (alga marrom)	93,55 % para Cr e 98,85 % para Pb	Alia; Kandila; Ibraheemb, 2020
Pb e Cr	<i>Cystoseira barbata</i> (alga marrom)	83,16 % para Cr e 97,20 % para Pb	Alia; Kandila; Ibraheemb, 2020

Fonte: Autoria própria (2021).

A presença de polissacarídeos e de grupos funcionais ativos na parede celular das algas marinhas são os principais responsáveis por remover os metais pesados. Estudos realizados por Tavana, Pahlavenzadeh e Zarei (2020), Benaisa, Arhoun, El Mail et al. (2018), Mahmood,

Batista, C.M. Avaliação do potencial biotecnológico da biomassa de *Sargassum vulgare*...

Zahra, Iqbal et al. (2017), Win, Maw e Htun (2017) e Christobel e Lipton (2015), relatam a existência dos seguintes grupos funcionais ativos na parede celular dessas algas, grupos carboxila, grupos hidroxila, sulfato, álcool, amina, éter e ésteres.

A parede celular das algas marinhas é composta por polissacarídeos, como fucoidano, alginato ou ácido alginico, ainda por proteínas ou lipídios, que contem os grupos funcionais químicos ativos como hidroxila, sulfato, carboxila, amina, fosfato, entre outros, são responsáveis pela remoção dos metais pesados através da troca iônica que ocorre na superfície da célula (parede celular) ou do transporte intracelular dos metais pesados, uma vez que esses grupos funcionais possuem carga negativa e são eles que realizam a ligação com os metais pesados (WIN; MAW; HTUN, 2017; SANGEETHA; SWEETLY; SANGEETHA; SUGANTHI, 2014).

Essas algas possuem a parede celular altamente porosa e facilmente permeáveis a pequenas espécies de íons metálicos, fazendo com que a presença de diferentes sítios de ligação de metal devido à presença dos polissacarídeos e dos grupos funcionais atue como trocadores de íons desses metais, os grupos funcionais, hidroxila, sulfato e carboxila, são considerados trocadores de íons fortes e os polissacarídeos, alginato e fucoidano são os principais constituintes da parede celular, além de serem os responsáveis pela captação dos metais pesados (DE SOUZA CORAÇÃO; DOS SANTOS; DUARTE et al., 2020; THOMPSON; YOUNG; BAROUTIAN, 2020; YADAV; SINGH; MISHRA, 2019; CHRISTOBEL; LIPTON, 2015).

Como a composição química da parede celular das algas marinhas variam de acordo com os diferentes tipos de algas, isso faz com que elas exibem diferentes afinidades para o mesmo metal pesado (ARUMUGAM; CHELLIAPAN; KAMYAB et al., 2018).

Assim sendo, a biomassa das algas marinhas tem sido considerada como material biológico promissor para serem usadas como bio-sorventes para descontaminar águas residuais, por possuir as seguintes vantagens: baixo custo, alta disponibilidade, não gera produtos químicos, captação e remoção de metais pesados altos e não precisa ser imobilizada (YADAV; SINGH; MISHRA, 2019; PUTRI, 2016).

Entre as algas marinhas, as algas marrons ou pardas têm sido investigadas para remover íons metálicos de águas residuais contaminadas.

3.4.1 Algas marrons ou pardas

As algas marrons pertencem ao filo Phaeophyta, são pluricelulares, são encontradas em ambientes marinhos e na maioria dos países tropicais e subtropicais, sendo um dos recursos naturais mais abundantes e a sua cor é devido ao pigmento denominado de fucoxantina (SABDONO; AFIATI; HAERUDDIN et al., 2021; RASYIDA; RIZKHA; KUMAR et al., 2019; ALI; IDRIS; EBRAHIM et al., 2017; LATIFI; SADEGH NEJAD; BABAVALIAN, 2015; VASCONCELOS; ARAÚJO; SANTANA, 2015).

Essas algas têm sido consideradas como um dos bioadsorventes mais eficazes na remoção de diversos metais pesados em comparação com as algas vermelhas e verdes (YADAV; SINGH; MISHRA, 2019).

A parede celular dessas algas possui uma grande quantidade de polissacarídeos como alginatos (ácido algínico) e fucoïdanos, que tem como função absorver seletivamente os íons metálicos por meio da troca iônica devido aos grupos funcionais, carboxila, amina, hidroxila, sulfato (são os grupos que mais predominam nas algas marrons) presentes na superfície, sendo, o grupo carboxila o grupo funcional mais abundante nas algas marrons e responsáveis pela ligação de íons metálicos (YADAV; SINGH; MISHRA, 2019; WIN; MAW; HTUN, 2017).

O ácido algínico é o composto mais encontrado na parede celular das algas marrons possuindo cerca de 10 a 40 % desse elemento, esse ácido ainda ajuda na resistência e flexibilidade da parede celular, são porosos e facilmente permeáveis, ele é encontrado na maioria das vezes como sais de cálcio, magnésio, sódio, potássio, entre outros, esse ácido ainda atua como o principal polissacarídeo responsável pela retenção dos metais pesados através do equilíbrio da troca iônica dos grupos funcionais presentes na superfície das algas (AMERI; TAMJIDI; DEGHANKHALILI et al., 2020; YADAV; SINGH; MISHRA, 2019; COSTA; SIMIONI; PEREIRA et al., 2017; COSTA; CARDOSO; NISHIKAWA et al., 2016).

Devido à composição química da sua parede celular a biomassa das algas marinhas marrons tem se mostrado um ótimo bioadsorvente para remoção de metais pesados tóxicos de águas residuais contaminadas, além de ser de baixo custo devido à abundância em que essas algas

Batista, C.M. Avaliação do potencial biotecnológico da biomassa de *Sargassum vulgare*...

são encontradas e ter alta eficiência para remoção de metais pesados (OLAWALE, 2020; BENAISA; ARHOUN; EL MAIL et al., 2018).

Como exemplo das algas marrons, encontra-se o *Sargassum vulgare*. Estudo realizado por Benaisa, El Mail e JBarri (2016) e Kolsi, Salah, Jardak et al (2017) relatam que a parede celular dessa alga é composta principalmente por amino, hidroxila, carboxila e sulfato, e pelos polissacarídeos algínico e sulfatado.

REFERÊNCIAS

ABDULRAZAK, S.; HUSSAINI, K.; SANI, H. M. Evaluation of removal efficiency of heavy metals by low-cost activated carbon prepared from African palm fruit. **APPLIED WATER SCIENCE**, v. 7, n. 6, p. 3151-3155, 2017.

AFOLABI, F. O.; MUSONGE, P.; BAKARE, B. F. Evaluation of Lead (II) Removal from Wastewater Using Banana Peels: Optimization Study. **POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES**, v. 30, n. 2, 2021.

AHUTI, S. Industrial growth and environmental degradation. **INTERNATIONAL EDUCATION AND RESEARCH JOURNAL**, v. 1, n. 5, p. 5-7, 2015.

ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **ECOLOGICAL ENGINEERING**, v. 91, p. 317-332, 2016.

ALI, A. Removal of Mn (II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. **ENVIRONMENTAL NANOTECHNOLOGY, MONITORING & MANAGEMENT**, v. 7, p. 57-63, 2017.

ALI, A. Y.; IDRIS, A. M.; EBRAHIM, A. M. et al. Brown algae (Phaeophyta) for monitoring heavy metals at the Sudanese Red Sea coast. **APPLIED WATER SCIENCE**, v. 7, n. 7, p. 3817-3824, 2017.

ALIA, H. S.; KANDILA, N. F. EI S.; IBRAHEEMB, I. B. M. Biosorption of Pb²⁺ and Cr³⁺ ions from aqueous solution by two brown marine macroalgae: an equilibrium and kinetic study. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 206, p. 250-262, 2020.

ALKHERRAZ, A. M.; ALI, A. K.; ELSHERIF, K. M. Removal of Pb (II), Zn (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by adsorption onto olive branches activated carbon: equilibrium and thermodynamic studies. **CHEMISTRY INTERNATIONAL**, v. 6, n. 1, p. 11-20, 2020.

ALOTHMAN, Z. A.; BAHKALI, A. H.; KHIYAMI, M. A. et al. Low cost biosorbents from fungi for heavy metals removal from wastewater. **SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 55, n. 10, p. 1766-1775, 2020.

AMERI, A.; TAMJIDI, S.; DEGHANKHALILI, F. et al. Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY REVIEWS**, v. 9, n. 1, p. 85-110, 2020.

ARUMUGAM, N.; CHELLIAPAN, S.; KAMYAB, H. et al. Treatment of wastewater using seaweed: a review. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RESEARCH AND PUBLIC HEALTH**, v. 15, n. 12, p. 2851, 2018.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G. et al. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION**, v. 150, p. 58-64, 2017.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. et al. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from synthetic and real effluents by alginate-based biosorbent produced from

seaweed *Sargassum sp.* **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**, v. 26, n. 11, p. 11100-11112, 2019.

BANO, A.; HUSSAIN, J.; AKBAR, A. et al. Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi. **CHEMOSPHERE**, v. 199, p. 218-222, 2018.

BENAISA, S.; EL MAIL, R.; J BARI, N. Biosorption of Fe (III) from aqueous solution using brown algae *Sargassum Vulgare*. **J. MATER. ENVIRON. SCI**, v. 7, n. 5, p. 1461-1468, 2016.

BENAISA, S.; ARHOUN, B.; EL MAIL, R. et al. Potential of brown algae biomass as new biosorbent of Iron: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **PROTEINS**, v. 3, p. 18, 2018.

BENAISA, S.; ARHOUN, B.; VILLEN-GUZMAN, M. et al. Immobilization of brown seaweeds *Sargassum vulgare* for Fe 3+ removal in batch and fixed-bed column. **WATER, AIR, & SOIL POLLUTION**, v. 230, n. 1, p. 19, 2019.

BHARDWAJ, R.; GUPTA, A.; GARG, J. K. Evaluation of heavy metal contamination using environmetrics and indexing approach for River Yamuna, Delhi stretch, India. **WATER SCIENCE**, v. 31, n. 1, p. 52-66, 2017.

BILAL, M.; RASHEED, T.; SOSA-HERNÁNDEZ, J. E. et al. Biosorption: an interplay between marine algae and potentially toxic elements—a review. **MARINE DRUGS**, v. 16, n. 2, p. 65, 2018.

BILAL, M.; RASHEED, T.; NABEEL, F. et al. Hazardous contaminants in the environment and their laccase-assisted degradation—a review. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT**, v. 234, p. 253-264, 2019.

BUGS, L.; CUPERITINI, P.; WOLF, T. et al. Uso da biomassa de algas como biossorvente para remoção de metais pesados: Uma revisão. **REVISTA CIATEC-UPF**, v. 10, n. 1, p. 53-67, 8 maio 2018.

BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 103, n. 1, p. 489-493, 2012.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY**, v. 148, p. 702-712, 2018.

CAI, Chun-Xiang.; XU, J.; DENG, N. F. et al. A novel approach of utilization of the fungal conidia biomass to remove heavy metals from the aqueous solution through immobilization. **SCIENTIFIC REPORTS**, v. 6, n. 1, p. 1-12, 2016.

CARDOSO, S. L.; COSTA, C. S. D.; NISHIKAWA, E. et al. Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger. **JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION**, v. 165, p. 491-499, 2017.

CARVALHO, M. M.; LIRA, V. S.; WATANAB C. H. et al. Estudo da toxicidade de metais (zinco e cádmio) sobre *Ceriodaphnia dubia*, por multivias de exposição e recuperação biológica de descendentes. **ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 5, p. 961-968, setembro/outubro de 2017.

CASAGRANDE, G. C. R.; DOS REIS, C.; ARRUDA, R. et al. Bioaccumulation and biosorption of mercury by *Salvinia biloba* Raddi (Salviniaceae). **WATER, AIR, & SOIL POLLUTION**, v. 229, n. 5, p. 166, 2018.

CHANDANA, L.; KRUSHNAMURTY, K.; SURYAKALA, D. et al. Low-cost adsorbent derived from the coconut shell for the removal of hexavalent chromium from aqueous medium. **MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS**, v. 26, p. 44-51, 2020.

CHENG, Sze Yin.; SHOW, P. L.; LAU, B. F. et al. New prospects for modified algae in heavy metal adsorption. **TRENDS IN BIOTECHNOLOGY**, v. 37, n. 11, p. 1255-1268, 2019.

CHERDCHOO, W.; NITHETTHAM, S.; CHAROENPANICH, J. Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. **CHEMOSPHERE**, v. 221, p. 758-767, 2019.

CHRISTOBEL, J.; LIPTON, A. P. Evaluation of macroalgal biomass for removal of heavy metal Arsenic (As) from aqueous solution. **INT J APPL INNOV ENG MANAG**, v. 4, p. 94-104, 2015.

CHWASTOWSKI, J.; STAROŃ, P.; KOŁOCZEK, H. et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using Canadian peat and coconut fiber. **JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS**, v. 248, p. 981-989, 2017.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 12 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Publicado no Diário Oficial da União em 18/05/2005; Brasília, DF. Texto disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. >. Acesso em 01 de outubro de 2020.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Publicado no Diário Oficial da União em 16/05/2011; Brasília, DF. Texto disponível em: <http://www2.mma.gov.br/pot/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> > Acesso em 01 de outubro de 2020.

COSTA, C. S. D.; CARDOSO, S. L.; NISHIKAWA, E. et al. Characterization of the residue from double alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 52, p. 133-138, 2016.

COSTA, G. B.; SIMIONI, C.; PEREIRA, D. T. et al. The brown seaweed *Sargassum cymosum*: changes in metabolism and cellular organization after long-term exposure to cadmium. **PROTOPLASMA**, v. 254, n. 2, p. 817-837, 2017.

CRUZ-LOPES, L. P.; MACENA, M.; ESTEVES, B. et al. Ideal pH for the adsorption of metal ions Cr⁶⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ in aqueous solution with different adsorbent materials. **OPEN AGRICULTURE**, v. 6, n. 1, p. 115–123, 2021.

DA ROCHA FERREIRA, G. L.; VENDRUSCOLO, F.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Biosorption of hexavalent chromium by *Pleurotus ostreatus*. **HELIYON**, v. 5, n. 3, p. e01450, 2019.

DA YOUNG KANG, Y. W. J. *Sargassum fusiforme* extract for heavy metal removal from waste solution. **OF**, v. 5, p. 2, 2018.

DE FREITAS, F.; BATTIROLA, L. D.; DE ANDRADE, R. L. T. Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions by *Pontederia rotundifolia* (Lf)(Pontederiaceae) and *Salvinia biloba* Raddi (Salviniaceae) biomass. **WATER, AIR, & SOIL POLLUTION**, v. 229, n. 11, p. 349, 2018.

DE FREITAS, G. R.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents. **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**, v. 26, n. 19, p. 19097-19118, 2019.

DEMEY, H.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. A novel algal-based sorbent for heavy metal removal. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 332, p. 582-595, 2018.

DE SOUZA CORAÇÃO, A. C.; DOS SANTOS, F. S., DUARTE, J. A. D. et al. What do we know about the utilization of the *Sargassum* species as biosorbents of trace metals in Brazil?. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING**, p. 103941, 2020.

DE SOUZA RAMOS, A.; DE OLIVEIRA, V. de P. S.; DE REZENDE ARAÚJO, T. M. Qualidade da água: parâmetros e métodos mais utilizados para análise de água de recursos hídricos superficiais. **HOLOS ENVIRONMENT**, v. 19, n. 2, p. 205-235, 2019.

DONG, J.; DU, Y.; DUYU, R. et al. Adsorption of copper ion from solution by polyethylenimine modified wheat straw. **BIORESOURCE TECHNOLOGY REPORTS**, v. 6, p. 96-102, 2019.

DO NASCIMENTO, J. M.; DOS SANTOS, J. J. S.; DE OLIVEIRA, J. D. Use of wood sawdust *Teca* (*Tectona grandis*) modified with citric acid in the biosorption of Cd (II) and Pb (II). **AMBIÊNCIA**, v. 12, n. 4, p. 955-968, 2016.

DO NASCIMENTO JÚNIOR, W.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Competitive biosorption of Cu²⁺ and Ag⁺ ions on brown macro-algae waste: Kinetic and ion-exchange studies. **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**, v. 26, n. 23, p. 23416-23428, 2019.

EL-SHEEKH, M.; EL SABAGH, S.; ABOU EL-SOUOD, G. et al. Biosorption of cadmium from aqueous solution by free and immobilized dry biomass of *Chlorella vulgaris*. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RESEARCH**, v. 13, n. 3, p. 511-521, 2019.

EL-SHERIF, K. M.; EL-HASHANI, A.; HAIDER, I. Biosorption of Fe (III) onto coffee and tea powder: Equilibrium and kinetic study. **ASIAN JOURNAL OF GREEN CHEMISTRY**, v. 2, n. 4, p. 380-394, 2018.

EL-WAKEEL, S. T.; MOGHAZY, R. M.; LABENA, A. et al. Algal biosorbent as a basic tool for heavy metals removal; the first step for further applications. **J. MATER. ENVIRON. SCI**, v. 10, p. 75-87, 2019.

ESMAEILI, A.; SAREMNIA, B.; KALANTARI, M. Removal of mercury (II) from aqueous solutions by biosorption on the biomass of *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, v. 8, n. 4, p. 506-511, 2015.

EZEONUEGBU, B. A.; MACHIDO, D. A.; WHONG, C. M. et al. Agricultural Waste of Sugarcane Bagasse as Efficient Adsorbent for Lead and Nickel Removal from untreated Wastewater: Biosorption, Equilibrium Isotherms, Kinetics and Desorption studies. **BIOTECHNOLOGY REPORTS**, p. e00614, 2021.

FAGERBERG, B.; BORNÉ, Y.; BARREGARD, L. et al. Cadmium exposure is associated with soluble urokinase plasminogen activator receptor, a circulating marker of inflammation and future cardiovascular disease. **ENVIRONMENTAL RESEARCH**, v. 152, p. 185–191, 2017.

FAISAL, M. L.; AL-NAJJAR, S. Z.; AL-SHARIFY, Z. T. Modified Orange Peel as Sorbent in Removing of Heavy Metals from Aqueous Solution. **JOURNAL OF GREEN ENGINEERING**, v. 10, n. 11, p. 10600-10615, 2020. 2020.

FARHAN, S. N.; KHADOM, A. A. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by *Saccharomyces Cerevisiae*. **INTERNATIONAL JOURNAL OF INDUSTRIAL CHEMISTRY**, v. 6, n. 2, p. 119-130, 2015.

FOROUTAN, R.; KHOO, F. S.; RAMAVANDI, B. et al. Heavy metals removal from synthetic and shipyard wastewater using *Phoenix dactylifera* activated carbon. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 82, p. 146-156, 2017.

FURLAN, F. L.; CONSOLIN, N.; CONSOLIN, M. F. B. et al. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **REVISTA AMBIENTE & ÁGUA**, v. 13, n. 2, 2018.

GAUR, N.; KUKREJA, A.; YADAV, M. et al. Adsorptive removal of lead and arsenic from aqueous solution using soya bean as a novel biosorbent: equilibrium isotherm and thermal stability studies. **APPLIED WATER SCIENCE**, v. 8, n. 4, p. 1-12, 2018.

GUILHERME, M. DE F. S.; OLIVEIRA, H. M.; SILVA, E. DA. Cadmium toxicity on seed germination and seedling growth of wheat <i>Triticum aestivum</i>. **ACTA SCIENTIARUM. BIOLOGICAL SCIENCES**, v. 37, n. 4, p. 499-504, 2015.

HERNÁNDEZ-BARANDA, Y.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; PEÑA-ICART, M. et al. Toxicity of Cadmium in plants and strategies to reduce its effects. Case study: The tomato. **CULTIVOS TROPICALES**, v. 40, n. 3, p. e10, 2019.

HUANG, S.; LIN, G., Biosorption of Hg (II), and Cu (II) by Biomass of Dried *Sargassum fusiforme* in Aquatic Solution, **J. ENVIRON.HEALTH SCI. ENG.**, v.13, n. 21, p.1-8, 2015.

HUSIEN, S.; LABENA, A.; EL-BELELY, E. F. et al. Adsorption studies of hexavalent chromium [Cr (VI)] on micro-scale biomass of *Sargassum dentifolium*, Seaweed. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING**, v. 7, n. 6, p. 103444, 2019.

ISA, Y. M.; HARRIPERSADTH, C.; MUSONGE, P. et al. The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions. **SOUTH AFRICAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, v. 34, n. 1, p. 142-150, 2020.

JEROLD, M.; VIGNESHWARAN, C.; SIVASUBRAMANIAN, V. Macrophytes: a potent bio-sorbent for the sequestration of heavy metals. **INT ADV RES J SCI ENG TECHNOL**, v. 2, p. 16-26, 2015.

KADHOM, M.; ALBAYATI, N.; ALALWAN, H. et al. Removal of dyes by agricultural waste. **SUSTAINABLE CHEMISTRY AND PHARMACY**, v. 16, p. 100259, 2020.

KATIYAR, R.; PATEL, A. K.; NGUYEN, T. B. et al. Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 328, p. 124829, 2021.

KIM, Jong-Joo; KIM, You-Sam; KUMAR, V. Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies. **JOURNAL OF TRACE ELEMENTS IN MEDICINE AND BIOLOGY**, v. 54, p. 226-231, 2019.

KIMURA, S. P. R.; SANTOS, R. R. D.; FONSECA, J. C. P. et al. Dry biomass of the amazonian macrophyte *Paspalum repens* for evaluation as adsorbent material of heavy metals Zn and Cu. **MATERIALS RESEARCH**, v. 20, p. 532-536, 2017.

KOLSI, R. B. A.; SALAH, H. B.; JARDAK, N. et al. Sulphated polysaccharide isolated from *Sargassum vulgare*: Characterization and hypolipidemic effects. **CARBOHYDRATE POLYMERS**, v. 170, p. 148-159, 2017.

LATIFI, A. M.; SADEGH NEJAD, E.; BABAVALIAN, H. Comparison of extraction different methods of sodium alginate from brown alga *Sargassum* sp. localized in the Southern of Iran. **JOURNAL OF APPLIED BIOTECHNOLOGY REPORTS**, v. 2, n. 2, p. 251-255, 2015.

LI, W. C.; LAW, F. Y.; CHAN, Y. H. M. Biosorption studies on copper (II) and cadmium (II) using pretreated rice straw and rice husk. **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**, v. 24, n. 10, p. 8903-8915, 2017.

LIMA, D. P.; Silva, R. D. S.; YOSHIOKA, E. T. O. et al. Heavy metal contamination in fish and water from Cassiporé River basin, State of Amapá, Brazil. **ACTA AMAZONICA**, v. 45, n. 4, p. 405-414, 2015.

LIMA, L. K. S.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Study of binary and single biosorption by the floating aquatic macrophyte *Salvinia natans*. **BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, v. 33, n. 3, p. 649-660, 2016.

LIN, Z.; LI, J.; LUAN, Y. et al. Application of algae for heavy metal adsorption: A 20-year meta-analysis. **ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY**, v. 190, p. 110089, 2020.

LUCACI, A. R.; BULGARIU, D.; POPESCU, M. C. et al. Adsorption of Cu (II) Ions on Adsorbent Materials Obtained from Marine Red Algae *Callithamnion corymbosum* sp. **WATER**, v. 12, n. 2, p. 372, 2020.

LUCCA, R. P. da V. Ingestion of lead object by a Daschund dog-case report. **ARQUIVOS DE CIÊNCIAS VETERINÁRIAS E ZOOLOGIA DA UNIPAR**, v. 20, n. 2, p. 79-82, 2017.

LUNARDI, S.; FREITAS, F.; SOUZA, L. B. et al. Effect of concentration and exposure time on copper accumulation in *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms.(Pontederiaceae). **SCIENTIFIC ELECTRONIC ARCHIVES**, v. 10, n. 6, p. 56-63, 2017.

MA, H.; YANG, J.; GAO, X. et al. Removal of chromium (VI) from water by porous carbon derived from corn straw: Influencing factors, regeneration and mechanism. **JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS**, v. 369, p. 550-560, 2019.

MAHMOOD, Z.; ZAHRA, S.; IQBAL, M. et al. Comparative study of natural and modified biomass of *Sargassum* sp. for removal of Cd²⁺ and Zn²⁺ from wastewater, **APPLIED WATER SCIENCE**, 2017, pp. 3469-3481, Volume 7, Issue 7, DOI: 10.1007/s13201-017-0624-3.

MAKUCHOWSKA-FRYC, J. Use of the eggshells in removing heavy metals from waste water—the process kinetics and efficiency. **ECOLOGICAL CHEMISTRY AND ENGINEERING**, v. 26, n. 1, p. 165-174, 2019.

MIRELES, S.; PARSONS, J.; TRAD, T. et al. Lead removal from aqueous solutions using biochars derived from corn stover, orange peel, and pistachio shell. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 16, n. 10, p. 5817-5826, 2019.

MITRA, T.; BAR, N.; DAS, S. K. Rice husk: green adsorbent for Pb (II) and Cr (VI) removal from aqueous solution—column study and GA–NN modeling. **SN APPLIED SCIENCES**, v. 1, n. 5, p. 1-15, 2019.

MOAWAD, M. N.; EL-SAYED, A. A.; EL-NAGGAR, N. A. Biosorption of cadmium and nickel ions using marine macrophyte, *Cymodocea nodosa*. **CHEMISTRY AND ECOLOGY**, v. 36, n. 5, p. 458-474, 2020.

MODKOVSKI, T. A.; SCAPINI, T.; DALASTRA, C. et al. Hexavalent Chromium Removal Using Filamentous Fungi: Sustainable Biotechnology. **INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY**, v. 16, n. 2, p. 125-132, 2020.

NACKE, H.; GONÇALVES, A. C.; COELHO, G. F. et al. Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). **APPLIED WATER SCIENCE**, v. 7, n. 6, p. 3207-3222, 2017.

NAS, F. S.; ALI, M. The effect of lead on plants in terms of growing and biochemical parameters: a review. **MOJ ECO ENVIRON SCI**, v. 3, n. 4, p. 265-268, 2018.

NASCIMENTO JÚNIOR, W.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Competitive fixed-bed biosorption of Ag (I) and Cu (II) ions on *Sargassum filipendula* seaweed waste. **JOURNAL OF WATER PROCESS ENGINEERING**, v. 36, p. 101294, 2020.

NUNEZ-HERNANDEZ, J. E.; COLPAS-CASTILLO, F.; FERNANDEZ-MAESTRE, R. Xanthation of sawdust waste for adsorption of lead ions from aqueous solutions. **PERIODICO TCHE QUIMICA**, v. 14, n. 27, p. 131-138, 2017.

OBIKE, A. I.; IGWE, J. C.; EMERUWA, C. N. et al. Equilibrium and kinetic studies of Cu (II), Cd (II), Pb (II) and Fe (II) adsorption from aqueous solution using cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. **JOURNAL OF APPLIED SCIENCES AND ENVIRONMENTAL MANAGEMENT**, v. 22, n. 2, p. 182–190, 2018.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **MATÉRIA (RIO J.)**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, e12223, 2018.

PEREIRA, J. S. Balanço patrimonial dos recursos hídricos: a situação das regiões hidrográficas do Brasil. **ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**, v. 33, n. 1, p. 68 – 75, 2019.

PANT, H.; LOBO, V.; SINGH, R. Lead toxicity in plants and phytoremediation potential of aromatic plants for lead contaminated soils. **JOURNAL OF MEDICINAL AND AROMATIC PLANT SCIENCES**, v. 42, n. 3-4, p. 205-219, 2020.

POO, Kyung- Min.; SON, E. B.; CHANG, J. S. et al. Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy

metal removal in aqueous solution. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT**, v. 206, p. 364-372, 2018.

PRASETYANINGTYAS, R. I.; PUTRI, S. A.; MOAZENI, F. K. et al. Removal of heavy metals from aqueous solutions using carbonised banana and orange peels. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 40, n. XXXX, p. 1-11, 2021.

PUTRI, L. S. E. Biosorption of Lead Using Macroalgae *Euclima spinosum*, *Padina minor* and *Sargassum crassifolium* in Aqueous Solution. **ASIAN JOURNAL OF APPLIED SCIENCES (ISSN: 2321-089)**, v. 4, n. 02, 2016.

PUTRI, L. S. E.; SYAFIQA, E. The adsorption of heavy metals from industrial wastewater using *sargassum crassifolium*. **INTERNATIONAL JOURNAL**, v. 17, n. 59, p. 21-27, 2019.

RAHIM, A. R. A.; MOHSIN, H. M.; THANABALAN, M. et al. Effective carbonaceous desiccated coconut waste adsorbent for application of heavy metal uptakes by adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamics analysis. **BIOMASS AND BIOENERGY**, v. 142, p. 105805, 2020.

RAI, P. K. Heavy metals/metalloids remediation from wastewater using free floating macrophytes of a natural wetland. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY & INNOVATION**, v. 15, p. 100393, 2019.

RAO, G. B.; PRASAD, M. K.; KUMAR, K. K. et al. Removal of cadmium (ii) from aqueous solutions using marine macro algae as the sorbing biomass: isotherms and spectroscopic characterization. **RASĀYAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, v. 9, n. 3, p. 373-385, 2016.

RASYIDA, A.; RIZKHA PRADIPTA, T.; TRI WICAKSONO, S. et al. Preliminary study of alginates extracted from brown algae (*Sargassum* sp.) available in madura island as composite based hydrogel materials. In: **MATERIALS SCIENCE FORUM**. Trans Tech Publications Ltd, v. 964, p. 240-245, 2019.

RAOUF MS, A.; RAHEIM ARM, A. Removal of heavy metals from industrial waste water by biomass-based materials: A Review. **JOURNAL OF POLLUTION EFFECTS & CONTROL**, v. 5, n. 01, p. 1-13, 2017.

RENU, M. A.; SINGH, K. Removal of copper, cadmium, and chromium from wastewater by modified wheat bran using Box–Behnken design: kinetics and isotherm. **SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 53, n. 10, p. 1476-1489, 2018.

ROSSI, E.; ROJO, Ú. M.; CERRUTTI, P. et al. Carboxymethylated bacterial cellulose: An environmentally friendly adsorbent for lead removal from water. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING**, v. 6, n. 6, p. 6844-6852, 2018.

ROZMAN, U.; Kalčíková, G.; Marolt, G. et al. Potential of waste fungal biomass for lead and cadmium removal: Characterization, biosorption kinetic and isotherm studies. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY & INNOVATION**, v. 18, p. 100742, 2020.

SABDONO, A.; AFIATI, N.; HAERUDDIN, H. et al. Fucoxanthin identification and purification of brown algae commonly found in Lombok Island, Indonesia. **BIODIVERSITAS JOURNAL OF BIOLOGICAL DIVERSITY**, v. 22, n. 3, 2021.

ŠABANOVIĆ, E.; MEMIĆ, M.; SULEJMANOVIĆ, J. et al. Simultaneous adsorption of heavy metals from water by novel lemon-peel based biomaterial. **POLISH JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY**, v. 22, n. 1, 2020.

SALAZAR-PINTO, B. M.; ZEA-LINARES, V.; VILLANUEVA-SALAS, J. A. et al. Cd (II) and Pb (II) biosorption in aqueous solutions using agricultural residues of *Phaseolus vulgaris* L.: Optimization, kinetics, isotherms and desorption. **REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA**, v. 20, n. 1, p. 305-322, 2021.

SALDARRIAGA-HERNANDEZ, S.; HERNANDEZ-VARGAS, G.; IQBAL, H. M. et al. Bioremediation potential of *Sargassum* sp. biomass to tackle pollution in coastal ecosystems: Circular economy approach. **SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT**, v. 715, p. 136978, 2020.

SALAMA, EL-SAYED.; ROH, H. S.; DEV, S. et al. Algae as a green technology for heavy metals removal from various wastewater. **WORLD JOURNAL OF MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY**, v. 35, n. 5, p. 1-19, 2019.

SAMPAIO, C. de G.; DE FREITAS, F. A.; DE SOUZA, F. T. et al. Characterization and use of Noni (*Morinda citrifolia* L) seeds for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions. **INT J CIV ENVIRON ENG IJCEE-IJENS**, v. 15, n. 2, p. 21-31, 2015.

SANTINI, J. C. V. M.; DA SILVA PENA, E., DE SOUSA FILHO, W. P. et al. Microalgae: the use of nanotechnology in biorremediation. **DISCIPLINARUM SCIENTIA| NATURAIS E TECNOLÓGICAS**, v. 21, n. 3, p. 27-44, 2020.

SEMERJIAN, L. Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY & INNOVATION**, v. 12, p. 91-103, 2018.

SHARMA, A.; TOMER, A., SINGH, J. et al. Biosorption of metal toxicants and other water pollutants by Corn (Maize) plant: A comprehensive review. **JOURNAL OF INTEGRATED SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 7, n. 2, p. 19-28, 2019.

SHERMAN, L. S.; BLUM, J. D.; DVONCH, J. T. et al. The use of Pb, Sr, and Hg isotopes in Great Lakes precipitation as a tool for pollution source attribution. **SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT**, v. 502, p. 362-374, 2015.

SINGH, S.; KUMAR, V., DHANJAL, D. S. et al. Biosorbents for heavy metal removal from industrial effluents. In: **BIOREMEDIATION FOR ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY**. Elsevier, 2021. p. 219-233.

SMILY, J. R. M. B.; SUMITHRA, P. A. Optimization of chromium biosorption by fungal adsorbent, *Trichoderma* sp. BSCR02 and its desorption studies. **HAYATI JOURNAL OF BIOSCIENCES**, v. 24, n. 2, p. 65-71, 2017.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **ENG. SANIT. AMBIENT.**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, p. 277-284, apr. 2017.

SOUZA, A. K.R.; MORASSUTI, C. Y.; DEUS, W. B. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. **ACTA BIOMEDICA BRASILIENSE**, v. 9, n. 3, p. 95 -106, dezembro de 2018.

SWEETLY, D.J.; SANGEETHA K.; SUGANTHI B. Biosorption of Heavy Metal Lead from Aqueous Solution by Non-Living Biomass *Sargassum myriocystum*, **IJAIEM.**, v. 3, n. 4, p. 39-45, 2014.

TAVANA, M.; PAHLAVANZADEH, H.; ZAREI, M. J. The novel usage of dead biomass of green algae of *Schizomeris leibleinii* for biosorption of copper (II) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING**, v. 8, n. 5, p. 104272, 2020.

TEJADA-TOVAR, C.; GONZÁLEZ-DELGADO, Á.; VILLABONA-ORTÍZ, A. Adsorption kinetics of orange peel biosorbents for Cr (VI) uptake from water. **CONTEMPORARY ENGINEERING SCIENCES**, v. 11, n. 24, p. 1185-1193, 2018.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; GONZÁLEZ-DELGADO, Á. D. et al. Kinetics of mercury and nickel adsorption using chemically pretreated cocoa (*Theobroma cacao*) husks. **TRANSACTIONS OF THE ASABE**, v. 62, n. 2, p. 461-466, 2019.

THOMPSON, T. M.; YOUNG, B. R.; BAROUTIAN, S. Pelagic *Sargassum* for energy and fertiliser production in the Caribbean: A case study on Barbados. **RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS**, v. 118, p. 109564, 2020.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 308, p. 438-462, 2017.

VASCONCELOS, A. G.; ARAÚJO, K. V. DE; SANTANA, L. DE A. B. Polissacarídeos extraídos de algas marinhas e suas aplicações biotecnológicas: uma revisão. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde - ISSN:2236-1103**, v. 5, n. 3, 6 set 2015.

VERMA, S.; KUILA, A. Bioremediation of heavy metals by microbial process. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY AND INNOVATION**, v. 14, p. 100369, 2019.

VETRIVEL, S. A.; DIPTANGHU, M.; EBHIN, M. R. et al. Green algae of the genus *Spirogyra*: A potential absorbent for heavy metal from coal mine water. **REMEDICATION JOURNAL**, v. 27, n. 3, p. 81-90, 2017.

WANG, Q.; ZHOU, C.; KUANG, Y. J. et al. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by pomelo peel. **WATER SCIENCE AND ENGINEERING**, v. 13, n. 1, p. 65-73, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wse.2019.12.011>>.

WIN, H. S.; MAW, S. S.; HTUN, H. H. Biosorption of Cadmium and Lead from Semi-Synthetic Industrial Wastewater by *Sargassum* sp, **INTERNATIONAL JOURNAL OF SCIENCE AND RESEARCH (IJSR)**, v. 6, n. 9, p. 1711-1714, 2017.

WU, Chung-Hsin; KUO, Chao-Yin; GUAN, Shu-Shian. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by waste coffee residues: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 57, n. 11, p. 5056-5064, 2016.

XU, M.; MCKAY, G. Removal of heavy metals, lead, cadmium, and zinc, using adsorption processes by cost-effective adsorbents. In: **ADSORPTION PROCESSES FOR WATER TREATMENT AND PURIFICATION**. Springer, Cham, 2017. p. 109-138.

YADAV, K. K.; GUPTA, N.; KUMAR, V. et al. Bioremediation of heavy metals from contaminated sites using potential species: a review. **INDIAN J. ENVIRON. PROT**, v. 37, n. 1, p. 65, 2017.

Batista, C.M. Avaliação do potencial biotecnológico da biomassa de *Sargassum vulgare*...

YADAV, P.; SINGH, J.; MISHRA, V. Biosorption-Cum-Bioaccumulation of Heavy Metals from Industrial Effluent by Brown Algae: Deep Insight. In: **MICROBIAL GENOMICS IN SUSTAINABLE AGROECOSYSTEMS**. Springer, Singapore, 2019. p. 249-270.

YAHYA, M. D.; ABUBAKAR, H.; OBAYOMI, K. S. et al. Simultaneous and continuous biosorption of Cr and Cu (II) ions from industrial tannery effluent using almond shell in a fixed bed column. **RESULTS IN ENGINEERING**, v. 6, p. 100113, 2020.

YÜCEL, E.; YÜCEL, M. Removal of heavy metal Cr (ii), Ni (ii), Cu (ii), Zn (ii), Cd (ii), Pb (ii) ions from aqueous solution by mentha piperita extract. **ECOLOGICAL ENGINEERING AND ENVIRONMENT PROTECTION**, v. 12, n.2, p. 15-21, 2020.

ZHAO, Y.; WANG, D.; XIE, H. et al. Adsorption of Ag (I) from aqueous solution by waste yeast: kinetic, equilibrium and mechanism studies. **BIOPROCESS AND BIOSYSTEMS ENGINEERING**, v. 38, n. 1, p. 69-77, 2015.

ZHOU, Y.; ZHANG, R.; GU, X. et al. Adsorption of divalent heavy metal ions from aqueous solution by citric acid modified pine sawdust. **SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 50, n. 2, p. 245-252, 2015.

CAPÍTULO II

Artigo submetido para a revista: Applied Water Science**Data da submissão: 09/06/2021*****Sargassum vulgare* C. Agardh biomass used as an alternative to remove heavy metals from contaminated aqueous solutions: voltammetry evaluation and toxicity testing****Camila Melo Batista¹, Raphael Fonseca do Nascimento² & Sérgio Mendonça de Almeida²**¹Student of the Master's degree in Environmental Process Development at the Catholic University of Pernambuco - Unicap, Recife, Pernambuco, Brazil²Professor at the Catholic University of Pernambuco - Unicap, Recife, Pernambuco, Brazil**Abstract**

Some studies report that brown algae has an excellent capacity to biosorption heavy metals from contaminated aqueous solutions, due to the chemical composition of its cell wall composed of polysaccharides such as fucoidan and alginate, in addition to functional groups such as carboxyl. Thus, this study aimed to use the biomass of a brown macroalgae, *Sargassum vulgare* C. Agardh, to remove heavy metals, cadmium (Cd²⁺) and lead (Pb²⁺) from contaminated aqueous solution. The experiments were carried out with HCL modified and unmodified biomass. For toxicity tests as a test organism, 20 seeds of *Lactuca sativa* (lettuce) were used, in which 5 mL of each test solution containing treated and natural biomass were placed in petri dishes, after 120 hours of exposure, the root growth index and the rootlets were analyzed. The kinetic study was used to determine the ideal contact time to achieve the balance between biomass and solute, voltammetry was used both to analyze the removal of heavy metals and to quantify these metals. The toxicity test showed that cadmium is more toxic compared to lead and the kinetic study showed significant absorption for Lead and Cadmium and the best removal rates were presented by Lead.

Keywords: Biosorption, toxicity, water resources, biological materials.

1 Introduction

Industrial development, agriculture and population growth have resulted in increase of the discharge of environmental pollutants, for example: organotin compounds (Castro et al. 2001), pesticide (Braga et al. 2020), pharmaceutical compounds (Pereira et al. 2016) and heavy metals, from sources such as mining, galvanizing, metallurgical and tanning industries, fertilizers, industrial and agricultural chemicals, domestic waste and sewage, industrial waste, among others (Souza et al. 2016; Kanchana et al. 2014). When it is not properly treated, contaminate water resources, affecting water quality and possibly leading to scarcity (Santoyo et al. 2000; Kakoi et al. 2016; Oliveira et al. 2018).

Heavy metals in low concentration are essential for the biota. In addition, they can be retained in aquatic environments, but when their concentration exceeds a limit, they have toxic effect (Rengel 2004). Once they extrapolate the natural purification capacity of aquatic ecosystems, their concentration increase and their bioaccumulation compromising the food chain and some more adverse environmental effects might be happend (Mackay et al 2018) (Robinson et al. 1998; Kanchana et al. 2014; Mackay et al. 2018; de Freitas et al. 2019).

Cadmium and Lead are among the toxic heavy metals found in wastewater (Malik 2004). Cadmium is mutagenic, carcinogenic, has accumulative capacity in the human body, its exposure occurs both through food and contaminated water, harms the kidneys, the cardiovascular, gastrointestinal, neurological, reproductive and respiratory systems (Robinson et al. 1998; Waalkes 2000; Fagerberg et al. 2017). Lead, on the other hand, has a high cumulative capacity, is considered one of the most dangerous pollutants in the environment, its availability is through natural and man-made sources, mainly affects the central nervous system (Hemberg 2000; Patra et al. 2011; Kakoi et al. 2016).

Currently, there are several techniques to treat wastewater contaminated by heavy metals such as reverse osmosis, membrane filtration, ion exchange, chemical precipitation, electrochemical treatment, among others, but these treatments have disadvantages, such as, high need for reagents, incomplete removal of metals heavy, they are not applied to a large amount of pollutants, operating cost is expensive, they are not effective for treating heavy metals from poorly concentrated solutions and generate a large amount of sludge or toxic by-products that need an appropriate destination (Zhao et al. 2015; Kakoi et al. 2016; Mahmood et al. 2017; El-Wakeel et al. 2019).

Therefore, there is a search for more efficient, ecological and economically viable methods to treat wastewater contaminated by metal ions in replacement of traditional methods (Gupta et al. 2014).

Various materials of biological origin, such as fungi, bacteria, seaweed and even agricultural residues, have been investigated to remove heavy metals from contaminated waters or effluents through bioadsorption because they have the capacity to bind with different heavy metals (Rajasulochana and Preethy 2016; Mahmood et al. 2017).

Biosorption can be defined as the ability of biological materials to remove or retain heavy metals from contaminated aqueous solutions and has advantages over traditional methods, such as, low cost, easy to operate, high efficiency, generation of minimal chemical sludge and can be used on a large scale (Kanchana et al. 2014; Esmaeili et al. 2015; kakoi et al., 2016). Biomass of microorganisms, whether alive, dead or inactive, can still be used for this method (Mahmood et al. 2017).

Brown algae have been considered an excellent biosorbent. The adsorption capacity of these algae depends on the chemical composition of their cell wall, which is mainly composed of polysaccharides, such as alginic acid and fucoidan. Since alginate is a structural polysaccharide and found in greater quantity, in addition to having a high content of the carboxyl functional group, which is considered the main linker group (Davis et al. 2003; Carsky and Mbhele 2013; Santos et al. 2018; Yadav et al. 2019). Mahmood et al. (2017) and Win et al. (2017) showed that the cell wall of brown algae is composed of functional groups such as, carboxyl, hydroxyl, alcohol, sulfide that have a negative charge and are capable of retain metal ions and lipids and proteins. In addition, polysaccharides have the function of causing algae to selectively retain heavy metal ions, by balancing the ion exchange that occurs in the cell wall through functional groups (Davis 2003; Raize et al. 2004; Brinza et al. 2009).

This study aims to investigate the efficacy of *Sargassum vulgare* C. Agardh biomass as a putative alternative in the removal of heavy metals from aquatic environments for the treatment of contaminated wastewater in substitution to conventional methods.

2 Material and methods

2.1 Study area and sampling

Samples of *Sargassum vulgare* (10 kg of wet algae) were collected at Paiva beach, Cabo de Santo Agostinho-PE, northeastern coast of Brazil (Figure 1). The samples were transported to the laboratory of the Catholic University of Pernambuco, washed with running water to remove accompanying fauna. Subsequently, several washes were carried out with distilled water and deionized water.

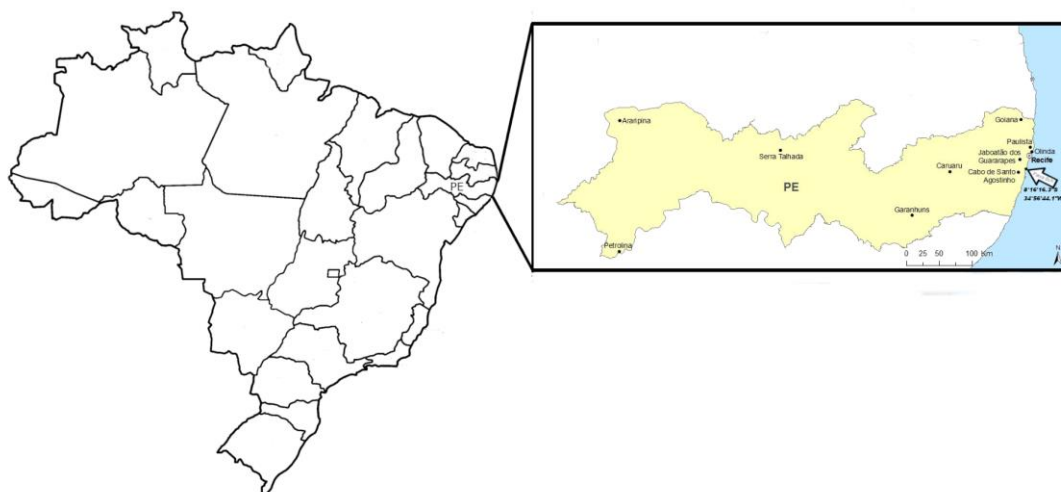


Figure 1 - Localization of the Paiva Beach, Pernambuco, Brazil.

Source: Modified from Baixar mapas. Available in <http://www.baixarmapas.com.br/mapa-de-pernambuco/>

2.2 Algal biomass preparation

After washing, the samples were dehydrated at 60°C until the weight stabilized. The dry mass was piled in a ball mill for 60 minutes and then sieved through 200-500 mesh sieves. Part of the biosorbent was subjected to an acid pretreatment containing 50 g of the biomass inserted in 500 mL of 0.1 N HCL, the solution was stirred for 4 hours at room temperature with a mechanical stirrer, afterwards, the biosorbent was passed through filtration. It was washed with distilled water and dried at 60°C until the weight stabilized (Mahmood et al. 2017).

2.3 Stock solution

Lead – Pb (NO₃)₂, and Cadmium - CdCl₂, solutions for the calibration curve and test solutions were prepared from a 0.5 M Stock Solutions.

2.4 Preparation of the modified electrode

A mercury film on the glassy carbon electrode surface was obtained to Electrochemical deposition achieved by according to procedure reported in the literature (Oliveira et al., 2004). The electrochemical cell contained 10 mL 0.5 mol L⁻¹ mercury nitrate solution diluted to a final volume of 10 mL with an aqueous solution of 0.25 mol L⁻¹. After deaerating this solution with nitrogen flow for 15 min, a potential of -0.7 V vs. Ag/AgCl was applied to the system for 15 min, with a rotation by magnetic stirrer for the GCE. After film formation the electrode was rinsed with deionized water and stored in an aqueous supporting-electrolyte solution the electrochemical deposition procedure should be repeated after nine times. Electrochemical potentials to deposition -1.1 V were used of Pb and Cd. Regeneration of the GCE + mercury film was carried out every two samples. A potentiostat from Palmsens 4, coupled to a microcomputer was used to obtain the voltammograms by software PSTrace 5.8.

2.5 Kinetic study

The study of the adsorption kinetics was carried out for the algal biomass modified by acid treatment and unmodified biomass, using a concentration of 2g.L⁻¹, for the sizes of $\varnothing < 0.20\text{mm}$ and $0.20\text{mm} < \varnothing < 0.50\text{mm}$. Each was performed at a temperature of 25 ° C and the maximum exposure time was 90 minutes.

The percentage of the metal in the solution will be calculated using the following formula (Mamatha et al. 2012):

$$\%Remotion = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100$$

(Equation 1)

Onde:

C_i : initial concentration of the metal ion (mg.L⁻¹);

C_f : final concentration of the metal ion (mg.L⁻¹);

2.6 Toxicity bioassay

To obtain the test solutions for the bioassays, 8mM solutions of $Pb(NO_3)_2$ and $CdCl_2$ were prepared. The control was performed with deionized water. The modified and unmodified algal biomass in the fractions $\varnothing < 0.20\text{mm}$ and $0.20\text{mm} < \varnothing < 0.50\text{mm}$ were added at the rate of $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Each solution was stirred for 24 hours at room temperature with the aid of a magnetic stirrer. After 24h each solution was filtered.

Bioassay tests were conducted using 100×15 mm Petri dishes and one layer of filter paper. Twenty undamaged *Lactuca sativa* seeds of almost identical size were laid on the filter paper in each dish, which contained 5 mL (Priac et al, 2017) of each test solution (pH ~ 7.0), with a photoperiod of 12 h and at 25 ± 1 °C, during 120 hours of exposure (Tigre et al. 2012, Rede et al. 2019). All parameters, consisted in 14 treatments and A control test with distilled water, were tested as described in Table 1.

Table 1 - All tests performed, AT = modified biomass with acid, ST = unmodified biomass, 200 = 0.2mm particula size, 200-500 = particula size interval of 0.2 to 0.5 mm, Pb = $Pb(NO_3)_2$ 8mM, Pb = $CdCl_2$, 8mM.

Treatment	H ₂ O	Pb	Cd
H ₂ O	Control	H ₂ O + Pb	H ₂ O + Cd
AT200	H ₂ O + AT200	H ₂ O + Pb + AT200	H ₂ O + Cd + AT200
AT200-500	H ₂ O + AT200-500	H ₂ O + Pb + AT200-500	H ₂ O + Cd + AT200-500
ST200	H ₂ O + ST200	H ₂ O + Pb + ST200	H ₂ O + Cd + ST200
ST200-500	H ₂ O + ST200-500	H ₂ O + Pb + ST200-500	H ₂ O + Cd + ST200-500

After five days, Protrusion and Germination index (GI) were using equation (1) (where GSS is the number of Germinated Seeds in the Sample and GSC the number of Germinated Seeds in the Control) and plantlet growth measured (root and total lengths; RL and TL; the total length refers to the root and hypocotyl of the plantlets).

$$GI = \frac{RLS \times GSS}{RLC \times GSC}$$

(Equation 2)

Normality and homogeneity of *Lactuca sativa* seed germination (root protrusion emerged from the seed coat) and growth (root and hypocotyl length) data was verified by Shapiro-Wilk and Levene tests, respectively. Permanova test was performed for seed index germination from different treatments to verify the effectiveness of them. All statistical analyses were performed with a significance level of 0.05.

3 Results and Discussion

3.1 Algal biomass and metal removal

The development of voltammetric characteristics (Cathode current peaks for Pb^{2+} , $E_{c1} = -0.4$ V and for $\text{Cd}^{2+} = -0.68$ V, pH 7.0 in electrolyte support $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$) proved to be similar to those of deposition (REF) indicating that the modification of the GCE was a success. The anodic stripping voltammetry was optimized, and the preconcentration time of 120s was sufficient to detect the analytes in the order of mmol.L^{-1} , presenting a linear working range between 1 and $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ to Cd and Pb. The analytical curves constructed for the linearity test are shown in figure D. Differential voltammetric pulse (DVP) was utilized to obtain a sensitive electroanalytical quantification of Pb^{2+} and Cd^{2+} in potassium nitrate (pH = 7.2), Figure 2, in the range of 1 to 8 mmol.L^{-1} (for each concentration, three DVPs measurements were performed and, after each measurement, the electrode surface was always polished and thoroughly rinsed with deionized water, in order to ensure a clean GCE electrode surface). The corresponding analytical curve, plotted by linear regression by the method of least squares, Figure 2, A, shows that there is a linear relationship between peak current as the Pb^{2+} concentration and the linear regression line: $I_{pa} = 0.1522 (\pm 0.0001) [\text{Pb}^{2+}/\text{mmol.L}^{-1}] - 0.27 (\pm 0.01)$, with correlation coefficient 0.998. The limit of detection was $0.5 \text{ mmol.L}^{-1} (3 \sigma.S^{-1})$, where σ is the standard deviation of the blank signal and S the sensitivity) and the limit of quantification was $1.03 \text{ mmol.L}^{-1} (10 \sigma.S^{-1})$ and is a linear relationship between peak current as the Cd^{2+} , Figure 2, B concentration and the linear regression line: $I_{pa} = 0.1217 (\pm 0.0001) [\text{Cd}^{2+}/\text{mmol.L}^{-1}] - 0.32 (\pm 0.01)$, with correlation coefficient 0.997. The limit of detection was $0.7 \text{ mmol.L}^{-1} (3 \sigma.S^{-1})$, where σ is the standard deviation of the blank signal and S the sensitivity) and the limit of quantification was $1.08 \text{ mmol L}^{-1} (10 \sigma.S^{-1})$.

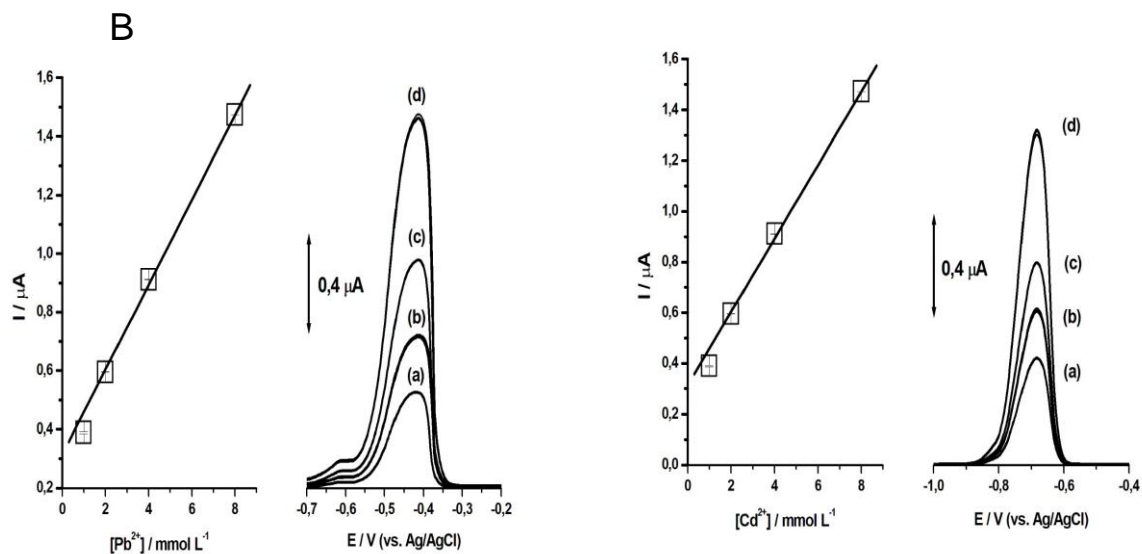


Figure 2 - Calibration analytical curve of the differential voltammetric pulse DVPs of (A) Pb^{2+} and (B) Cd^{2+} (a) 1.0, (b) 2.0, (c) 4.0 and (d) 8.0 $mmolL^{-1}$, $pH = 7.2$, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

The absorption of metals by the samples through an exposure period, a mass of 2g of treated and untreated samples was used. The results indicated by Figure 3 show that the material absorbs a significant amount of Pb^{2+} and Cd^{2+} over the sampling time, but it presented better removal rates for Pb^{2+} , Figure A and B. The granulometry was also evaluated. Particles with sizes smaller than 0,2mm have a higher removal rate when compared to sizes between 0,2mm and 0,5mm. This is probably due to the larger surface area that facilitates the greater probability of contact between the sample and the metallic contaminant.

Table 2 - AT = modified biomass with acid, ST = unmodified biomass, 200 = 0.2mm particula size, 200-500 = particula size interval of 0.2 to 0.5 mm, with the removal percentage of Pb $Pb(NO_3)_2$ 8mM, Cd = $CdCl_2$, 8mM.

SAMPLE	REMOVAL Pb%	REMOVAL Cd%
ST200	68,18%	52,32%
AT200	96,05%	73,33%
ST200-500	39,24%	52,53%
AT200-500	48,95%	59,52%

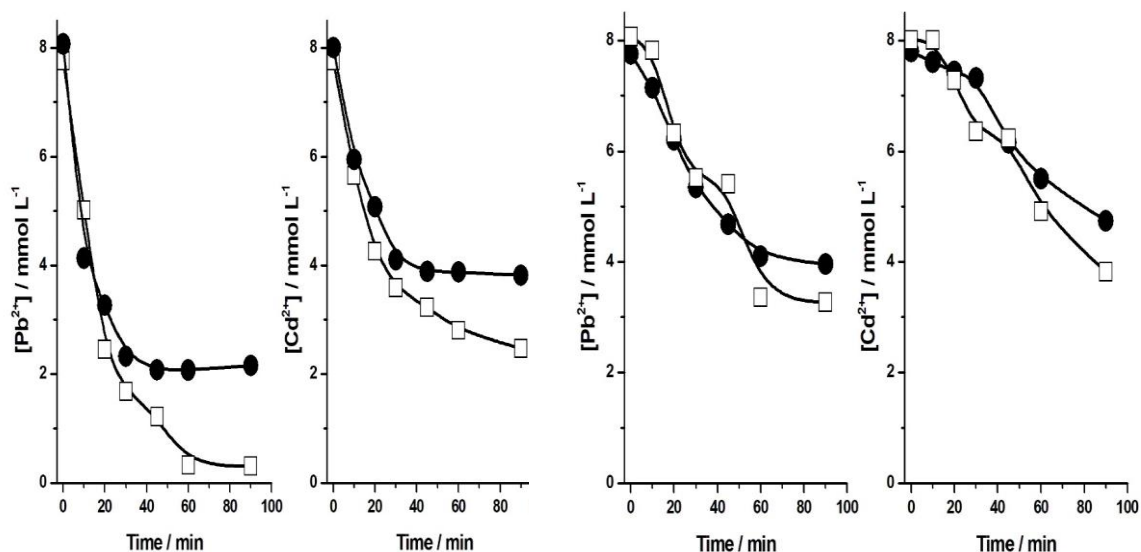


Figure 3 - Removal rate of Pb^{2+} and Cd^{2+} , A – particula size $\varnothing < 0.20\text{mm}$, B – particula size $\varnothing < 0.20\text{mm}$, C – particula size $20\text{mm} < \varnothing < 0.50\text{mm}$, D – $20\text{mm} < \varnothing < 0.50\text{mm}$, acid treated samples “●”, no treated samples “□”, pH = 7.2.

In all conditions tested, for both metal ions, the algal biomass showed a higher percentage of removal after acid treatment. What could be linked to the modification of the cell wall with the release of functional groups and increasing their porosity (Mahmood et al. 2017). The treated biomass, in the proportion of 2 g, was able to remove 96.05% of the lead present in the samples, with a particle size less than 0.2 mm, at pH 7.2. Studies using the macroalgae *Hydroclathrus clathratus* and *Cystoseira barbata* observed that the chemical compounds, hydroxyl, amino groups, carboxyl, phosphate and sulfonate present in the cell wall of the two algae and can contribute to lead biosorption. Also being observed high removal efficiency (98, 76% and 97.15%), in a solution with acid pH (pH5.0), with an increase in the biosorption efficiency until the increase in biomass reaches 10g (Alia et al., 2020). The cadmium removal percentages were lower than those of lead in biomass fractions with particle size less than 0.2mm (ST200 - 52.32%, AT200 73.33%), but higher in fractions with particle size between 0.2- 0.5mm (ST200 -500, AT200-500, table 05). Removal of cadmium, at the conditions tested, showed lower values than other studies for algae of the same genus (Rao et al., 2016; Mahmood et al. 2017).

3.2 Toxicity bioassay

For Pb and Cd the protrusion of the radicula, germination index, root and hypocotyl length at values for remediated water and controls were significant ($p < 0.00001$). *Lactuca sativa* seeds showed a better effectiveness of the root protrusion at Cd and Pb solution with modified and unmodified algal biomass, but without significant difference among them. Differences could be seen among Pb and Cd solutions not remediated, in comparison with the remediated ones (Figure 4).

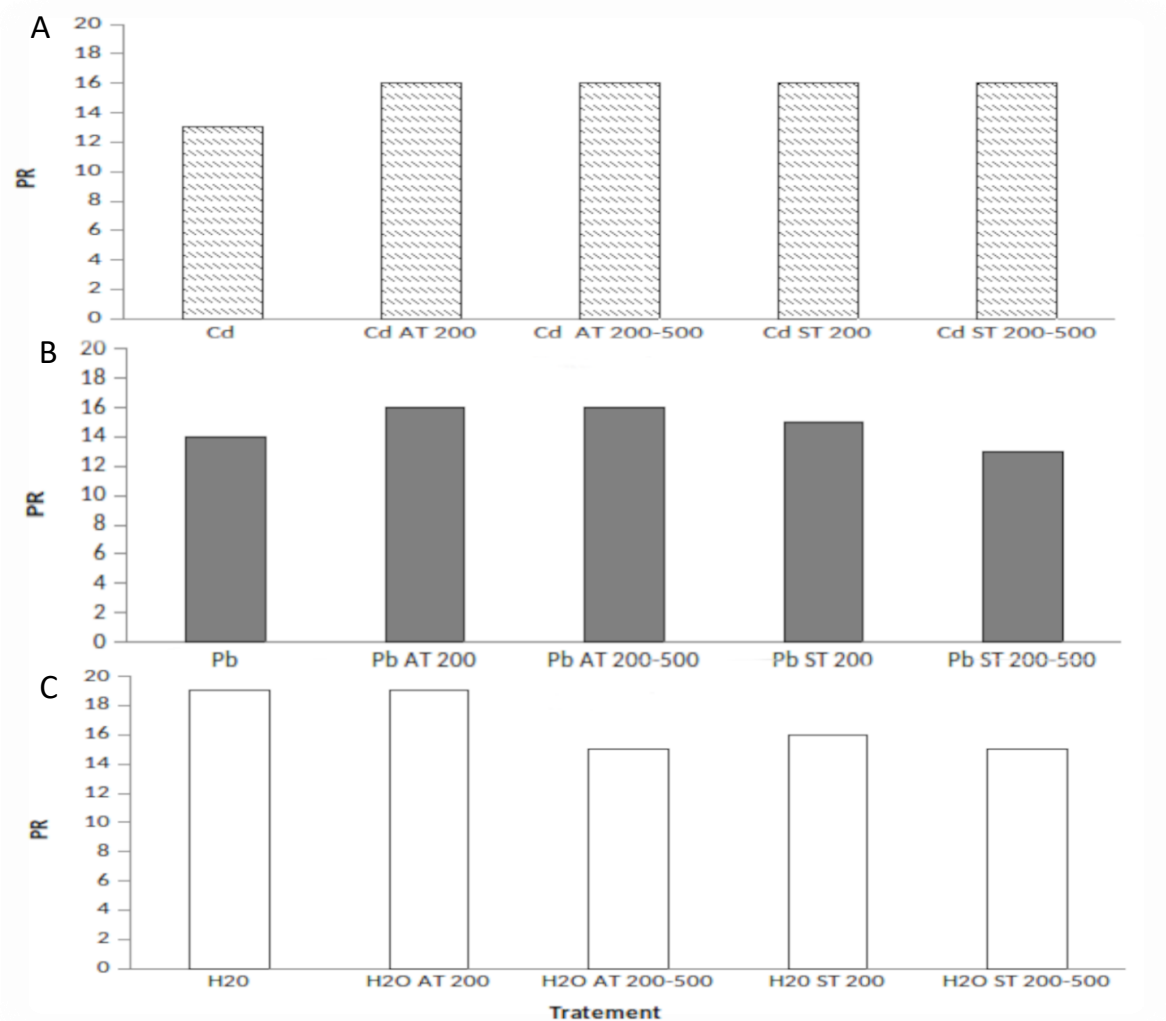


Figure 4 - Toxicity tests indicating the *L. sativa* root protrusion per treatment for 120h of exposure, A – Cd²⁺, B – Pb²⁺, C – control.

For Pb and Cd germination index remediated water and controls were significant ($p < 0.00001$). The exposition of *Lactuca sativa* seeds to the algal biomass showed some difference from the control, with decrease of the

effectiveness to 71%, 45%, 45% and 68%, at AT200, AT200-500, ST200 and ST200-500 (AT - Algal biomass with acid treatment, ST - Algal biomass without acid treatment), respectively. Better effectiveness of the germination index at Cd and Pb solution with modified and unmodified algal biomass, but without significant difference among them. Differences could be seen among Pb and Cd solutions not remediated, in comparison with the remediated ones (Figure 5).

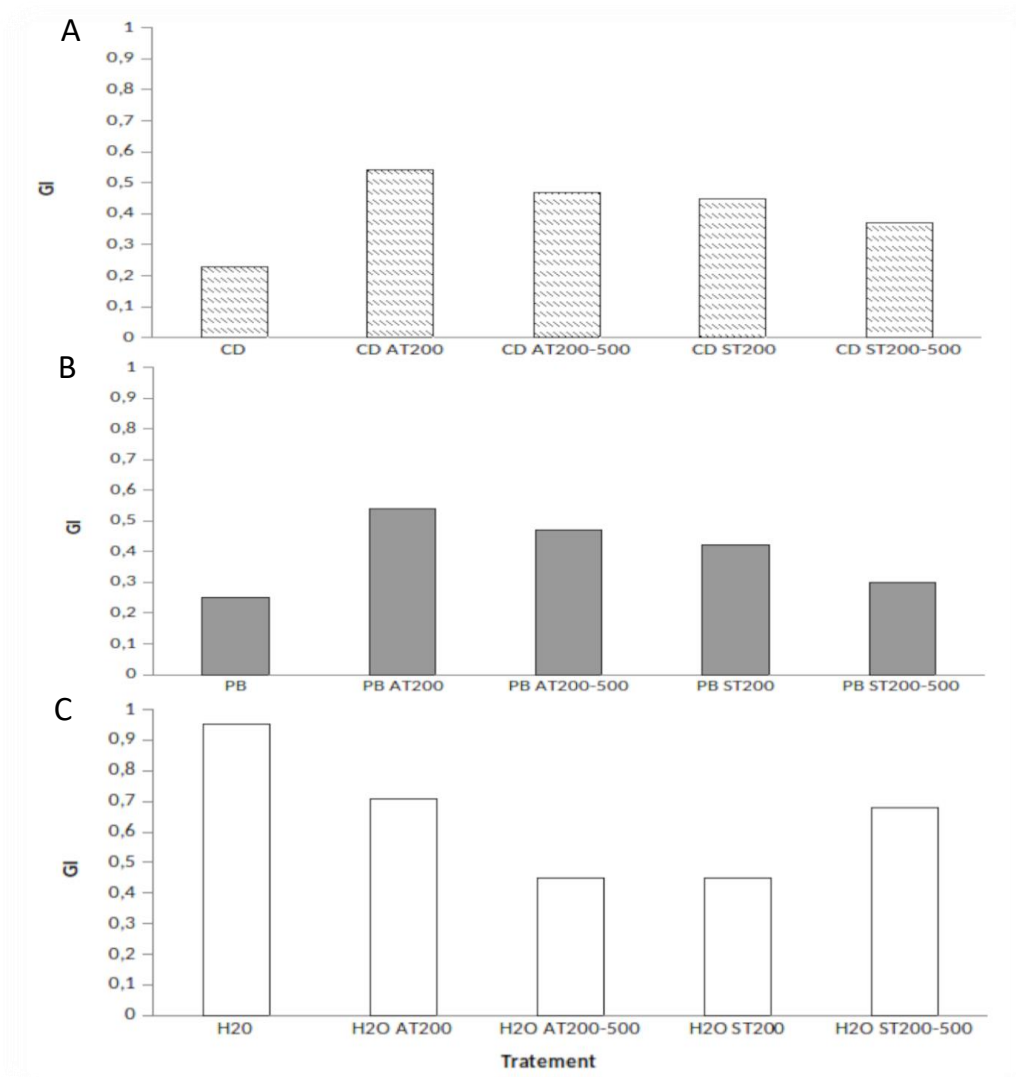


Figure 5 - Toxicity tests indicating the *L. sativa* root germination index (GI) after 120 h of exposure, A – Cd₂₊, B – Pb₂₊, C – control.

The size difference between the seeds exposed to Pb and Cd (table 3), could be a result of the removal percentages in the different treatments and to the specific effect of the toxicity of the two metals. Cadmium and Lead have

different effects resulting from the accumulation in *L. sativa*. The toxic effect of cadmium is more severe than the effect of lead on seedling development and biomass production (Tyksiski et al., 2005). Among the treatments, in all situations the use of algal biomass showed more promising results, than seeds exposed to untreated solutions (Table 3). Among the types of substrates, the samples with acid treatment showed no significant difference from the samples without treatment, differently from the results of the kinetics.

Table 3 - Elongation of the root, elongation of the hypocotyl and averages according to the treatments of the standard solution. significant differences ($p < 0.05$) compared to the control.

	H2O	AT200	AT 200-500	ST 200	ST 200-500
Root length	3.73 ± 1.71	3.87 ± 1.79	3.02 ± 3,42	3.19 ± 2.4	3.86 ± 3.0
Hypocotyl length	8.21 ± 2..72	5.82 ± 3.50	4.65± 2,33	4.43± 3.9	7.04 ± 6.0
	Pb H2O	Pb AT20	Pb AT200-500	Pb ST200	Pb ST200-500
Root length	1.49 ± 1,45	3.86 ± 2,48	2.65 ± 1.96	3.20 ± 2.12	2.15 ± 2.01
Hypocotyl length	2.83 ± 2,98	5.27 ± 3,38	4.62 ± 3.25	4.39 ± 3.38	3.60 ± 3.25
	Cd H2O	Cd AT20	Cd AT200-500	Cd ST200	Cd ST200-500
Root length	0.54 ± 0.47	0.74 ± 0.53	1.02 ± 0.62	0.81 ± 0.47	0.84 ± 0.53
Hypocotyl length	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Table 4 - Permanova test results, pairwise of all experiments (vars. elongation of the roo and of the hypocotyl) and averages according to the treatments of the standard solution. Significant differences ($p < 0.05$) yellow color.

	H2O	H2O AT 200	H2O AT 200-500	H2O ST 200	H2O ST 200-500	PB	PB AT 200	PB AT 200-500	PB ST 200	PB ST 200-500	CD	CD AT 200	CD AT 200-500	CD ST 200	CD ST 200-500
H2O															
H2O AT 200	p<0,05														
H2O AT 200-500	p<0,05	p>0,05													
H2O ST 200	p<0,05	p>0,05	p>0,05												
H2O ST 200-500	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05											
PB	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p>0,05	p<0,05										
PB AT 200	p<0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p<0,05									
PB AT 200-500	p<0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05								
PB ST 200	p<0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p<0,05	p>0,05	p>0,05							
PB ST 200-500	p<0,05	p<0,05	p>0,05	p>0,05	p<0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05						
CD	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05					
CD AT 200	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p>0,05				
CD AT 200-500	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p>0,05			
CD ST 200	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05		
CD ST 200-500	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	p>0,05	

Although it was no analysis of the concentration of metals in the tissues, inhibition of growth and germination index to Cd and Pb (Moreira et al. 2020), even in small concentrations (Ahmad et al. 2012; Capelo et al., 2012. Zorrigo et al. 2013, Silva et al. 2017), malformations observed for exposure to lead and cadmium, may be caused

by the accumulation of metals in the root (Monteiro et al. 2009, Huang et al. 2015, Zorrig et al. 2019, Moreira et al. 2020), due to types of DNA damage (Huybrechts et al. 2019). In addition, it was observed that in the seeds with somed hypocotyl elongation, that the roots showed some type of abnormality: total length smaller than that of the control, presence of orange coloration in the subterminal portion and dark brown color in the axial zone of the root (Figure 6, C-D). Retention cadmium in the roots has already been reported for other plants, as a possibility of a defense mechanism (Andrade Júnior et al. 2019).

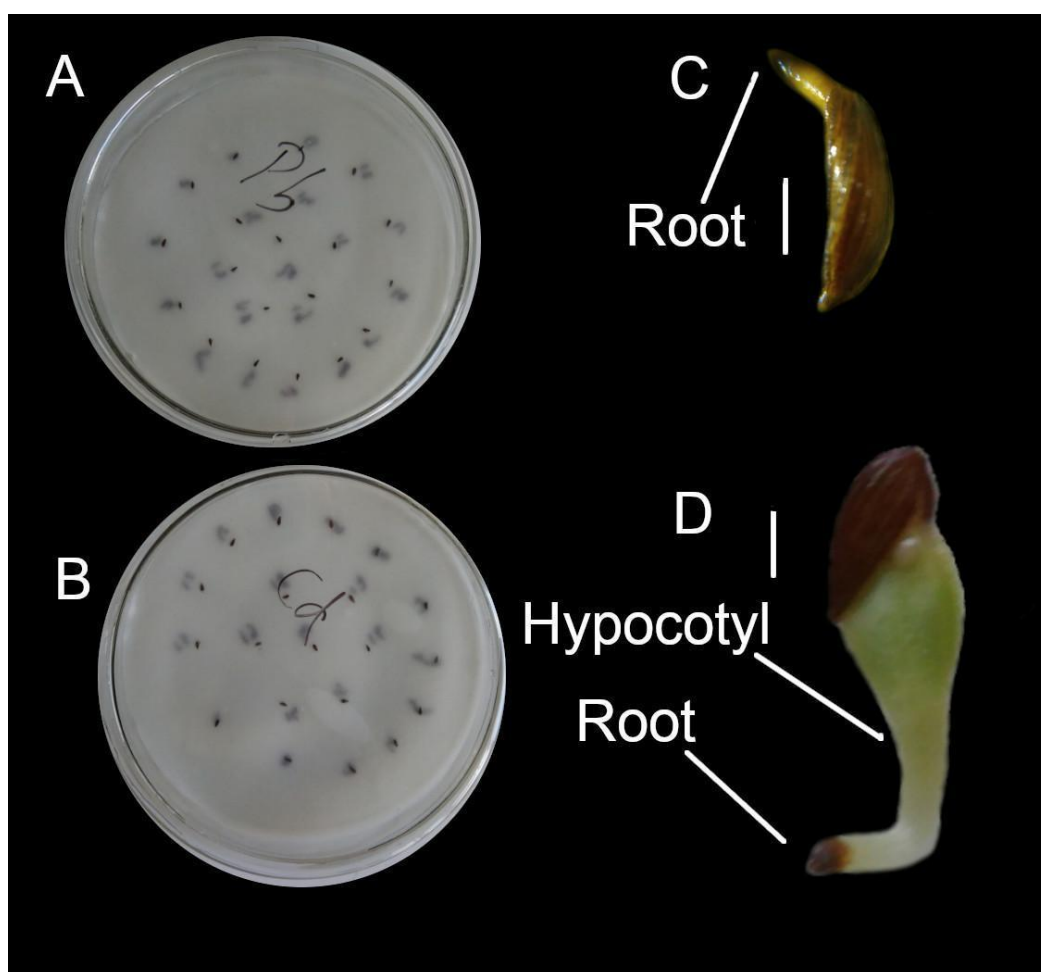


Figure 6 - *Lactuca sativa* seeds in the petri dishes (A, B), 1st day, seed showing the root protrusion, only, exposed to Cd solutions (C), plantula from seed exposed to Pb solutions (D), after 120h, scale bars = 1mm.

In addition, it was observed that in the seeds with somed hypocotyl elongation, that the roots showed some type of abnormality: total length smaller than that of the control, presence of orange coloration in the subterminal portion and dark brown color in the axial zone of the root (Figure 6, C-D). Although it was no analysis of the concentration of metals in the tissues, inhibition of growth and germination index to Cd and Pb (Moreira et al.

2020), even in small concentrations (Ahmad et al. 2012; Capelo et al. 2012; Zorrig et al. 2013, Silva et al., 2017), malformations observed for exposure to lead and cadmium, may be caused by the accumulation of metals in the root (Monteiro et al. 2009, Huang et al. 2015, Zorrig et al. 2019, Moreira et al. 2020), due to types of DNA damage (Huybrechts et al. 2019).

4 Conclusions

Sargassum vulgare C. Agardh showed high efficiency in the absorption of lead, being lower in cadmium, especially in samples treated with hydrochloric acid and with a particle size smaller than 0.2mm. Although it was observed, in phytotoxicity studies, that algal biomass negatively interferes in the development of *L. sativa* seeds, resulting in decreased germination rates, its use in filters to remove lead and cadmium ions can be considered promising, given that it showed high removal potential in tests at pH close to 7.0. Further studies using experimental water treatment units and industrial fluids in natura are important to validate the use of this material in industrial proportions.

References

Ahmad I, Akhtar M. J, Zahir Z A, Jamil A (2012) Effect of cadmium on seed germination and seedling growth of four wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars. *Pakistan Journal of Botany* 44(5):1569-1574.

Andrade Júnior W V, Oliveira Neto C F de, Santos Filho B G dos, Amarante C B do, Cruz E D, Okumura R S, Barbosa A V C, Sousa D J P de, Teixeira J S S, Botelho A de S (2019). Effect of cadmium on young plants of *Virola surinamensis*. *AoB Plants*, 11 3):1-11.

Braga A R C, Rosso V V, Harayashiki C A Y, Jimenez P C, Castro I B (2020) Global health risks from pesticide use in Brazil. *Nature Food* 1: 312–314. <https://doi.org/10.1038/s43016-020-0100-3>.

Brinza L, Nygård C A, Dring M J, Gavrilesco M, Benning L G (2009). Cadmium tolerance and adsorption by the marine brown alga *Fucus vesiculosus* from the Irish Sea and the Bothnian Sea. *Bioresource technology*, 100(5), 1727-1733.

Capelo A, Santos C A, Loureiro S, Pedrosa M A (2012). Phytotoxicity of lead on *Lactuca sativa*: Effects On growth, mineral nutrition, photosynthetic activity and oxidant metabolism. *Fresenius Environmental Bulletin* 21(2a):450-459.

Carsky M, Mbhele F N (2013). Adsorption of heavy metals using marine algae. *South African Journal of Chemical Engineering*, 18(2), 40-51.

Castro Í B., Perina F C, Fillmann G (2012). Organotin contamination in South American coastal areas. *Environmental Monitoring Assess*, 184: 1781–1799.

Davis T. A, Volesky B, Mucci A (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37(18), 4311-4330.

De Freitas G R, da Silva M G C, Vieira M G A (2019). Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19097-19118.

El-Wakeel S T, Moghazy, R M, Labena A, Husien S (2019). Algal biosorbent as a basic tool for heavy metals removal; the first step for further applications. *J. Mater. Environ. Sci*, 10, 75-87.

Esmaeili A, Saremnia B, Kalantari M (2015). Removal of mercury (II) from aqueous solutions by biosorption on the biomass of *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(4), 506-511.

Fagerberg B, Borné Y, Barregard L, Sallsten G, Forsgard, N, Hedblad B, Engström, G. (2017). Cadmium exposure is associated with soluble urokinase plasminogen activator receptor, a circulating marker of inflammation and future cardiovascular disease. *Environmental research*, 152, 185-191.

Gupta V. K, Nayak A, Agarwal S, Chaudhary M, Tyagi I (2014). Removal of Ni (II) ions from water using scrap tire. *Journal of Molecular Liquids*, 190, 215-222.

Hernberg S (2000). Lead poisoning in a historical perspective. *American journal of industrial medicine*, 38(3), 244-254.

Huang B, Xin J, Dai H, Liu A, Zhou W, Yi Y, et al. (2015) Root morphological responses of three hot pepper cultivars to Cd exposure and their correlations with Cd accumulation. *Environmental Science and Pollution Research*. 22(2):1151–1159.

Huybrechts M, Cuypers A, Deckers J, Iven V, Vandionant S, Jozefczak M, Hendrix S (2019). Cadmium and Plant Development: An Agony from Seed to Seed. *International journal of molecular sciences*, 20(16):1-30. <https://doi.org/10.3390/ijms20163971>

Kakoi B, Kaluli J W, Ndiba P, Thiong'o G (2016). Removal of lead (II) from aqueous solution using natural materials: a kinetic and equilibrium study. *Journal of Sustainable Research in Engineering*, 3(3), 53-62.

Kanchana S, Jeyanthi J, Kathiravan R, Suganya K (2014). Biosorption of heavy metals using algae: a review. *International Journal of Pharma Medicine and Biological Sciences*, 3(2), 1.

Mackay D, Celsie, Alena K. D, Powellc, David E, Parnis J. Mark (2018). Bioconcentration, bioaccumulation, biomagnification and trophic magnification: a modelling perspective. *Environmental Science.: Processes Impacts*, 20: 72-85.

Mahmood Z, Zahra S, Iqbal M, Raza M A, Nasir S (2017). Comparative study of natural and modified biomass of *Sargassum* sp. for removal of Cd 2+ and Zn 2+ from wastewater. *Applied Water Science*, 7(7), 3469-3481.

Malik A (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environment international*, 30(2), 261-278.

Mamatha M, Aravinda H B, Puttaiah E T, Manjappa S (2012). Adsorption of ferrous and ferric ions in aqueous and industrial effluent onto *Pongamia pinnata* tree bark. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 6(7), 639-647.

Monteiro M S, Santos C, Soares A, Mann R M (2009) A ssesment of biomarkers of cadmium stress in lettuce. *Ecotoxicology and Environmental safety*.72(3):811–8.

Moreira I N, Martins L L, Mourato M P (2020). Effect of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn on seed germination and seedling growth of two lettuce cultivars (*Lactuca sativa* L.). *Plant Physiology Reports*, 25: 347–358 (2020).

Oliveira F M de, Coelho L M, Melo, Edmar I de (2018). Avaliação de processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23(4), e12223.

Oliveira M F, Saczk A A, Okumura L L, Fernandes A P, Moraes M de, Stradiotto N R. (2004). Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon–mercury–film electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 380: 135–140.

Patra R C, Rautray A K, Swarup D (2011). Oxidative stress in lead and cadmium toxicity and its amelioration. *Veterinary medicine international*, 2011.

Pereira C D S, Maranhão L A, Cortez F S, Pusceddu F H, Santos A R, Ribeiro D A, Cesar A, Giomarães L L (2016) Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, 548–549: 148-154.

Priac, Anne, Badot, Pierre-Marie, Crini, Grégorio. (2017) Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters, *Comptes Rendus Biologies*, 340: 188–194.

Raize O, Argaman Y, Yannai S (2004). Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and bioengineering*, 87(4), 451-458.

Rajasulochana P, Preethy V (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water—A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175-184.

Rede, Diana, Santos, Lúcia H M L M, Ramos, Sandra, Oliva-Teles, Filipe, Cristina, Antão, Sousa, Susana R, Delerue-Matos, Cristina. (2019). Individual and mixture toxicity evaluation of three pharmaceuticals to the germination and growth of *Lactuca sativa* seeds. *Science of the Total Environment*, 673: 102–109.

Rengel Z (2004) Heavy Metals as Essential Nutrients. In: Prasad M.N.V. (eds) *Heavy Metal Stress in Plants*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07743-6_11

Robinson B H, Leblanc M, Petit D, Brooks R R, Kirkman J H, Gregg P E (1998). The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and Soil*, 203(1), 47-56.

Santos S C, Ungureanu G, Volf I, Boaventura R A, Botelho C M (2018). Macroalgae biomass as sorbent for metal ions. In *Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value* (pp. 69-112). Elsevier.

Santoyo E, Santoyo-Gutiérrez S, Verma S P (2000). Trace analysis of heavy metals in groundwater samples by ion chromatography with post-column reaction and ultraviolet–visible detection. *Journal of Chromatography A*, 884(1-2), 229-241.

Silva S, Silva P, Oliveira H, Galvão I, Matos M, Pinto-Carnide O, Santos, C. (2017). Pb low doses induced genotoxicity in *Lactuca sativa* plants. *Plant Physiology and Biochemistry*. 112: 109-116.

Souza A M, Salviano A M, Melo J F B, Felix W P, Belém C S, Ramos P N (2016). Seasonal study of concentration of heavy metals in waters from lower São Francisco River basin, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 76(4), 967-974.

Tigre R C, N H Silva, N H, Santos M G, Honda N K, Falcão E P S, Pereira E C (2012). Allelopathic and bioherbicidal potential of *Cladonia verticillaris* on the germination and growth of *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84: 125–132.

Waalkes M P (2000). Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of inorganic biochemistry*, 79(1-4), 241-244.

Win S W, Saw S M, Htun, H H (2017). Biosorption of Cadmium and Lead from Semi-Synthetic Industrial Wastewater by *Sargassum* sp. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 6(9), 1711–1714.

Yadav P, Singh J, Mishra V (2019). Biosorption-Cum-Bioaccumulation of Heavy Metals from Industrial Effluent by Brown Algae: Deep Insight. In *Microbial Genomics in Sustainable Agroecosystems* (pp. 249-270). Springer, Singapore.

Zhao Y, Wang D, Xie H, Won S W, Cui L, Wu, G (2015). Adsorption of Ag (I) from aqueous solution by waste yeast: kinetic, equilibrium and mechanism studies. *Bioprocess and biosystems engineering*, 38(1), 69-77.

Zorrig W, Cornu J, Maisonneuve B, Rouached A, Sarrobert C, Shahzad Z, Abdelly C, Davidian J C, Berthomieu P (2019) Genetic analysis of cadmium accumulation in lettuce (*Lactuca sativa*). *Plant Physiology and Biochemistry* 136:67-75. doi: 10.1016/j.plaphy.2019.01.011. Epub 2019 Jan 10. PMID: 30658286.

Zorrig W, El Khouni A, Ghnaya T, Davidian J-C, Abdelly C, Berthomieu P (2013) Lettuce (*Lactuca sativa*): a species with a high capacity for cadmium (Cd) accumulation and growth stimulation in the presence of low Cd concentrations, *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 88:6, 783-789.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto, concluiu-se que a partir do presente estudo foi possível identificar através do ensaio de toxicidade usando soluções contendo as biomassas tratadas e naturais, além do organismo-teste, *Lactuca sativa*, que o Cádmio é mais tóxico do que o Chumbo quando lançados no ambiente aquático apresentando dessa forma efeitos adversos. E o estudo cinético mostrou que ambas as biomassas absorveram quantidades significativas de Chumbo e Cádmio, mas apresentou melhor taxa de remoção para Chumbo e que as partículas menores apresentaram maior taxa de remoção comparada com as partículas maiores.

Dessa forma, é possível afirmar que as biomassas da alga marinha *Sargassum vulgare* C. Agardh é um ótimo bioadsorvente para tratar águas ou efluentes residuais contaminados por metais pesados, além do fato de ser de baixo custo e ecológico.

Para perspectivas futuras têm-se:

- Análise microscópica da biomassa tratada com ácido clorídico e natural para verificar a estrutura da parede celular antes e após o tratamento com o ácido e do processo de bioadsorção, além de identificar os grupos funcionais e os polissacarídeos presentes na parede celular;
- Ensaio da toxicodinâmica para verificar o efeito dos metais pesados cádmio e chumbo no organismo-teste usado para o ensaio da toxicidade;
- Aplicação das biomassas (natural e tratada) em unidade experimental de águas e efluentes industriais para verificar a possibilidade da biomassa algal ser usada em larga escala industrial;
- Tentar realizar o estudo com outros metais pesados para verificar o potencial de remoção do *Sargassum vulgare* C. Agardh.

ANEXOS

Applied Water Science

10/06/2021 E-mail de UNICAP - AWSC: PDF Sargassum vulgare C. Agardh biomass used as an alternative to remove heavy me...



Sergio Almeida <sergio.almeida@unicap.br>

AWSC: PDF Sargassum vulgare C. Agardh biomass used as an alternative to remove heavy metals from contaminated aqueous solutions: voltammetry evaluation and toxicity testing has been built and requires approval

2 mensagens

Editorial Office <em@editorialmanager.com>

9 de junho de 2021 22:30

Responder a: Editorial Office <jade.santos@springer.com>

Para: Sérgio Mendonça de Almeida <sergio.almeida@unicap.br>

Dear Dr de Almeida,

The PDF for your manuscript, "Sargassum vulgare C. Agardh biomass used as an alternative to remove heavy metals from contaminated aqueous solutions: voltammetry evaluation and toxicity testing" is ready for viewing.

In order to formally submit your manuscript to the journal, you must approve the PDF.

Your username is: SergioAlmeida

If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page at <https://www.editorialmanager.com/awsc/>.

Click "Author Login".

In your main menu, you will see there is a category entitled "Submission Waiting for Author's Approval".

Click on that category, view your submission and approve it. In the unlikely case of conversion issues you may submit your manuscript data as a PDF file.

Your manuscript will then be formally submitted to the journal.

Thank you very much.

With kind regards,

Springer Journals Editorial Office
Applied Water Science

****Our flexible approach during the COVID-19 pandemic****

If you need more time at any stage of the peer-review process, please do let us know. While our systems will continue to remind you of the original timelines, we aim to be as flexible as possible during the current pandemic.

This letter contains confidential information, is for your own use, and should not be forwarded to third parties.

Recipients of this email are registered users within the Editorial Manager database for this journal. We will keep your information on file to use in the process of submitting, evaluating and publishing a manuscript. For more information on how we use your personal details please see our privacy policy at <https://www.springernature.com/production-privacy-policy>. If you no longer wish to receive messages from this journal or you have questions regarding database management, please contact the Publication Office at the link below.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/awsc/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

Editorial Office <em@editorialmanager.com>

9 de junho de 2021 22:44

Responder a: Editorial Office <jade.santos@springer.com>

Para: Sérgio Mendonça de Almeida <sergio.almeida@unicap.br>

[Texto das mensagens anteriores oculto]