



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

FÁBIA PINHO ROCHA PEIXOTO

TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL *IN NATURA* POR *ASPERGILLUS*
***NIGER* AN400 COM O USO DE ETANOL COMO COSSUBSTRATO**

FORTALEZA – CEARÁ

2014

FÁBIA PINHO ROCHA PEIXOTO

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL *IN NATURA* POR *ASPERGILLUS*
NIGER AN 400 COM O USO DE ETANOL COMO COSSUBSTRATO**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para obtenção do título
de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa

FORTALEZA – CEARÁ

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P377t Peixoto, Fábيا Pinho Rocha.

Tratamento de água residuária têxtil in natura por aspergillus niger an400 com o uso de etanol como cossustrato / Fábيا Pinho Rocha Peixoto. - 2014.

94 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Tecnologia em Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2014.

Orientação: Profa. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa.

1. Bateladas sequenciais . 2. Biodegradação. 3. Espuma de poliuretano . 4. Índigo carmim. 5. Nutrientes.
I. Título.

CDD 628

FÁBIA PINHO ROCHA PEIXOTO

TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL *IN NATURA* POR *ASPERGILLUS NIGER* AN 400 COM O USO DE ETANOL COMO COSSUBSTRATO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa (Orientadora)

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Profª. Dra. Glória Maria Marinho Silva

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Profª. Dra. Maria Bernadete Amâncio Varesche

Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP

Dedico este trabalho ao meu esposo Paulo Peixoto pelo incentivo e apoio em todas as minhas decisões e ao meu filho Lucas Levi, pela redenção pelos muitos momentos ausentes.

"Planejar o futuro é bem diferente de trabalhar o futuro. Ao planejá-lo, você cria metas que podem não serem cumpridas, mas quando trabalhamos por ele, estamos criando o ambiente necessário para uma vida melhor."
(Jader Amadi).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, quando algumas vezes, sentindo-me desacreditada e perdida nos meus objetivos, me fez crer que a vitória valia todo sacrifício e que Ele estava ao meu lado nesse e em todos os momentos.

Agradeço também ao meu esposo, Paulo Peixoto, maior incentivador, que de forma carinhosa me deu força e coragem, me apoiando nos momentos de dificuldades e que sempre acreditou em minha capacidade.

Ao meu filho, Lucas Levi, que embora não tivesse conhecimento disto tudo, foi e sempre será o estímulo para o meu crescimento e é a principal força que me impulsiona.

Aos meus pais, Enilce e João, exemplos de caráter, a quem eu devo a minha educação, minha formação e a minha existência.

À Profa. Dra. Kelly Rodrigues pela paciência, por sua integridade, obrigada pelo incentivo e orientação que tornaram possível a conclusão desta dissertação, por ser exemplo de dedicação ao trabalho e por seu empenho como coordenadora do LATAM.

Aos professores que me acompanharam durante o Mestrado e ao Instituto Federal do Ceará, por ser minha casa desde o curso Técnico em Química Industrial, como aluna e hoje como professora, pelo ambiente agradável e amigável que sempre me proporcionou.

Meus agradecimentos também à Profa. Dra. Glória Marinho, Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Gestão Ambiental, pela experiência e zelo na condução do Curso e à servidora Clédina, secretária deste curso, pelo suporte e pela amizade em todos os momentos.

Aos amigos do LATAM, em especial, às bolsistas Alana, Andreza e Igor, que compartilharam a execução dos experimentos, aos colegas de Mestrado, Tailena, Julie, Aline, Phyllipe, Reinaldo, Suzanna, Hermeson e Neide, companheiros de trabalhos e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida.

À amiga Renata Silveira, companheira de estudo, pelo apoio e pelo convívio divertido e harmonioso, o que fez toda a diferença nesta caminhada.

Às professoras participantes da banca julgadora.

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para o avanço de mais um degrau no meu desenvolvimento não só profissional, mas também pessoal.

RESUMO

Nesta pesquisa foi estudada a remoção do corante Índigo carmim em efluente têxtil *in natura* diluído a 10% (v/v) em reator em bateladas sequenciais, utilizando biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400. A pesquisa foi conduzida durante oito meses e compreendeu 48 ciclos de 48 horas, em que o reator era alimentado pelo efluente no início de cada semana. O etanol (0,5 g/L) foi utilizado como cossustrato. Durante os ciclos reacionais foram avaliadas as variáveis: corante, demanda química de oxigênio, amostra bruta e filtrada, nitrito, nitrato, amônia e pH, em termos de concentração, procedendo-se à do caracterização do afluente e do efluente no final dos ciclos operacionais. Foi realizado ensaio de adsorção no material suporte para determinação da quantidade de corante adsorvido em comparação com a massa de corante removida pela ação microbiana e, também, ensaio de adsorção no micélio fúngico para se determinar a quantidade de massa de corante que ficou adsorvida à biomassa ao longo da operação do reator. Teste biológico foi realizado para verificar quais micro-organismos predominavam no reator. A remoção média de corante registrada foi de 83,7%, a partir de uma concentração inicial média de 18,9 mg/L, tendo-se atingido percentual acima de 95% em seis ciclos. Contudo, a remoção de matéria orgânica – presente no meio com concentração média inicial de 1737,5 mg/L, em termos de demanda química de oxigênio – não acompanhou estes resultados, alcançando-se percentual máximo de 56%, no ciclo C2, cuja concentração final foi 638 mg/L. Em termos de remoção de nitrogênio, para a variável amônia foi obtida remoção máxima de 95%, alcançando o valor de 5,95 mg/L e média de 23%, devido alternância entre produção e consumo deste composto no meio. Para o nitrito, o valor médio de remoção encontrado foi de 10%, sendo que para nitrato a remoção média atingida foi de 88%. A estimativa da massa de corante adsorvida no suporte e no micélio (24,1 mg/g de espuma) foi menor que a massa total removida ao longo do tempo de operação do reator (36,4 mg/g de espuma). Verificou-se ainda que ao final do experimento, o número de colônias fúngicas superou o número de colônias bacterianas, registrando-se $1,4 \times 10^5$ UFC/mL e $2,7 \times 10^3$ UFC/mL, respectivamente. Desta forma, o tratamento biológico com o *Aspergillus niger* utilizando etanol como cossustrato para tratamento de efluente têxtil *in natura* pode ser uma alternativa bastante interessante, apesar da necessidade de se realizar um estudo mais detalhado, sobretudo, para a otimização da remoção de matéria orgânica neste processo.

Palavras-Chave: Bateladas sequenciais, Biodegradação, Espuma de poliuretano, Índigo carmim, Nutrientes.

ABSTRACT

In this research the removal of indigo carmine dye into the textile effluent diluted to 10% (v / v) was studied in a sequencing batch reactor using immobilized biomass of *Aspergillus niger* AN 400. The study was conducted for eight months and comprised of 48 cycles of 48 hours, the reactor was fed by effluent at the beginning of each week. Ethanol (0.5 g / L) was used as cosubstrato. During the reaction, variables were evaluated like dye, chemical oxygen demand, crude and filtered sample, nitrite, nitrate, ammonia and pH, in terms of concentration, proceeding to the characterization of the influent and effluent at the end of operating cycles. Test of Adsorption was conducted in the poliurethane foam to determine the amount of dye adsorbed as compared with the mass of dye removed by microbial action and also adsorption test on mycelium to determine the mass amount of dye was adsorbed onto the biomass throughout the operation of the reactor. Biological test was performed to determine which micro-organisms predominated in the reactor. The average removal recorded was 83.7%, having reached percentages above 95% at six cycles. However, the removal of organic matter did not accompany these results, reaching maximum percentage is 56% in the C2 cycle, whose final concentration 638 mg / L. In terms of the removal of nitrogen to ammonia variable was achieved maximum removal of 95%, reaching a value of 5.95 mg / L and averaging 23%, because exchange between production and use of this compound in the medium. Of nitrite, the average removal was found to be 10%, while the average for nitrate removal attained was 88%. The estimated mass of dye adsorbed on the support and the mycelium (24.1 mg / g of foam) was less than the total mass removed over time of reactor operation (36.4 mg / g of foam). It was also found that the end of the experiment, the number of fungal colonies surpassed the number of bacterial colonies, recording 1.4×10^5 CFU / mL and 2.7×10^3 CFU / mL, respectively. Thus, the biological treatment with *Aspergillus niger* using ethanol as cosubstrato for treatment of in nature textile effluent can be a good alternative, despite the need to conduct a more detailed study, especially for optimizing the removal of organic matter in this process.

Key Words: Sequencing batch, Biodegradation, Poliuretane foam, Índigo carmine, Nutrients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Importações e exportações brasileiras (corantes, pigmentos e branqueadores ópticos) de 2005 a 2010	20
Figura 2- Mercado mundial de corantes segundo suas aplicações	21
Figura 3- Estrutura química do índigo carmim	25
Figura 4 - Precursores do corante índigo	26
Figura 5 - Reação de formação do índigo a partir dos precursores isatan e indican	27
Figura 6 - Reação de oxidação do indol formando o índigo	28
Figura 7 - Conversão do índigo para a forma leuco com ditionito de sódio	28
Figura 8 - Etapas envolvidas na remoção (A) e na biodegradação (B) de poluentes orgânicos	37
Figura 9 - Reator alimentado com água residuária têxtil no início dos ciclos operacionais	50
Figura 10 - Variação de pH na caracterização do efluente <i>in natura</i>	54
Figura 11 - Variação de Amônia na caracterização do efluente <i>in natura</i>	55
Figura 12 - Variação de Nitrito (NO_2^-) na caracterização do efluente <i>in natura</i>	57
Figura 13 - Variação de Nitrato (NO_3^-) na caracterização do efluente <i>in natura</i>	58
Figura 14 - Valores de DQO bruta medidos na caracterização do efluente têxtil <i>in natura</i>	59
Figura 15 – Valores de DQO filtrada medidos na caracterização do efluente têxtil <i>in natura</i> 60	
Figura 16 - Variação da concentração do corante índigo carmim (mg/L), na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400	61
Figura 17 - Remoção do corante Índigo carmim em termos percentuais, na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400	62
Figura 18 - Reator com biomassa de <i>A. niger</i> imobilizada após operação de ciclo reacional de 48 h.	65
Figura 19 - Variação da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, no início e final dos ciclos operacionais, na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400	70
Figura 20 - Remoção de DQO dissolvida em termos percentuais, na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400.	71
Figura 21 – Remoção de DQO em percentual e pH do meio no efluente no final da operação do reator em bateladas sequenciais	73

Figura 22 – Variação da concentração de amônia, no início e final dos ciclos operacionais, na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400.	75
Figura 23 - Remoção de amônia em termos percentuais, na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400.	76
Figura 24 – Variação da concentração de nitrito, no início e final dos ciclos operacionais, na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400	77
Figura 25 - Remoção de nitrito em termos percentuais , na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400.	78
Figura 26 – Valores de nitrato em mg/L na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400.	80
Figura 27 - Remoção de nitrato em termos percentuais , na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação de corantes têxteis segundo o método de fixação e suas aplicações na indústria	22
Tabela 2 - Classificação de corantes segundo sua classe química.....	23
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do corante índigo carmim	25
Tabela 4 - Parâmetros de lançamentos de efluentes em obediência à Resolução CONAMA 357/2005	30
Tabela 5 – Parâmetros de lançamentos de efluente segundo Portaria SEMACE nº 154/02	31
Tabela 6 - Técnicas de descoloração de efluentes têxteis	32
Tabela 7 - Pesquisas realizadas com fungos em tratamentos de efluentes têxteis	33
Tabela 8 - Algumas enzimas produzidas pelo <i>Aspergillus niger</i> , relevância comercial e aplicações	39
Tabela 9 - Pesquisas com <i>Aspergillus niger</i> e corantes	40
Tabela 10 - Propriedades Físico-Químicas do etanol	44
Tabela 11 - Descoloração realizada por fungos.....	46
Tabela 12 - Composição da solução de Vishiniac	47
Tabela 13 - Concentração de macronutrientes acrescidos à solução	48
Tabela 14 - Nutrientes constituintes do meio Martin.....	51
Tabela 15 - Componentes do Nutriente-água	51
Tabela 16- Ensaio de adsorção no material suporte em intervalos de tempo determinados	64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APHA	American Public Health Association
BFF	Biorreator de Filme Fixo
CI	Índice de cor
C-OH	formila
C=O	carbonil
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
LiP	Lignina Peroxidase
MBP	Proteínas de Biomassa Microbiana
mM	Milimolar
MiP	Manganês Peroxidase Independente
MnP	Manganês Peroxidase
Na ₂ SO ₃	Sulfito de sódio
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
OH-	Hidroxila
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RTA	Reator de Tanque Agitado
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
rpm	Rotações por minuto
SEMACE	Secretaria do Meio Ambiente do Ceará
SO ₄ ⁻²	Sulfato

TDH	Tempo de detenção hídrica
TiO ₂	Dióxido de titânio
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
UV	Ultravioleta
v/v	Volume/volume
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Corantes	20
3.1.2 Índigo carmim	23
3.2 Efluentes têxteis e problemática ambiental	29
3.2.1 Principais aspectos regulatórios e instrumentos normativos relacionados ao setor no Brasil	30
3.2.2 Tratamentos mais utilizados para descoloração de efluentes	32
2.2.1.3 Tratamentos Biológicos	34
3.2.1.5 Influência de alguns parâmetros na remoção de corantes	40
3 Descoloração do índigo carmim	45
4 MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1 Água residuária	47
4.3 Inóculo	48
4.5 Montagem e operação dos reatores	49
4.7 Análises Físico-Químicas	50
4.8 Análises microscópicas	51
4.9 Ensaio de adsorção no material suporte	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1 Caracterização da água residuária têxtil <i>in natura</i>	53
5.2 Operação do reator em bateladas sequenciais	60
5.3 CONTAGEM DE COLÔNIAS	82
6 CONCLUSÕES	84
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil tem papel importante na economia mundial, bem como na nossa vida diária, mas ao mesmo tempo em que consome significativa quantidade de água - até 15 litros de água para tingir 1quilograma de algodão -, gera grande quantidade de efluentes (PRIGIONE *et al.*, 2008) os quais podem conter em sua composição número demasiado de corantes e outras substâncias auxiliares (KAUSHIK e MALIK, 2009).

Nas indústrias têxteis são utilizados corantes resistentes à luz ultravioleta (UV) a fim de proporcionar ao tecido uma cor mais duradoura. Por outro lado, esta característica do corante se constitui um desafio quando do tratamento dos efluentes, uma vez que estes são mais resistentes ao processo degradativo (NILSSON *et al.*, 2006). Além disso, vale ressaltar o impacto que causam no meio ambiente também devido às suas propriedades potencialmente carcinogênicas (RAUF *et al.*, 2011) e mutagênicas, o que tem levado muitos países da comunidade européia, por exemplo, a banir o uso de diversos tipos de corantes e impor uma gestão eficaz de águas residuárias têxteis (EL-RAHIM *et al.*, 2009; MEIRELES, 2013).

A fim de produzir um material de qualidade, demasiado número de corantes e produtos químicos auxiliares são utilizados nestas indústrias, o que há algum tempo tem se tornado uma preocupação ambiental (KAUSHIK e MALIK, 2009). A não biodegradabilidade dos efluentes têxteis é devido a seu alto número de corantes, surfactantes e aditivos (MORAES *et al.*, 2000). Esses corantes incluem uma variedade de estruturas, tais como, ácidos, reativos, básicos, dispersos, azo, diazo, antraquinonas baseadas em metais complexos, e representam, uma classe de poluentes orgânicos que são tóxicos e, portanto seu tratamento pode não depender apenas de biodegradação (ONAT *et al.*, 2010).

Numerosos processos físico-químicos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos, como precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação, cada um deles tem diferentes capacidades de remoção de cor, custos de operação e rapidez de operação (KHELIFI *et al.*, 2009). Entretanto, estes métodos geram enormes quantidades de lodo, que se tornam um problema em termos de descarte.

Assim, um processo que trate estes efluentes de forma eficiente, econômica e com a menor geração de resíduos possível tem sido foco de muitas pesquisas, o que tem conduzido ao crescente interesse pelos processos biotecnológicos.

Nessa perspectiva estão os tratamentos biológicos para descoloração e degradação de corantes têxteis, os quais podem ser aeróbios e anaeróbios, ou uma combinação de ambos, dependendo do tipo de micro-organismo empregado (BALAMURUGAN *et al.*, 2011).

Entretanto, uma barreira para o tratamento anaeróbio de efluentes têxteis é a presença de sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-), geralmente presentes em grandes quantidades (BAËTA, 2012).

Muitos fungos e bactérias são usados para o desenvolvimento dos processos biológicos para o tratamento desses efluentes (ÇETIN e DÖNMEZ, 2006). Os fungos dispõem de múltiplos mecanismos para utilizar as mais diversas fontes de energia para o seu crescimento, diferenciando-se pela sua capacidade de utilização de variados tipos de carbono (SILVA e ESPOSITO, 2010; VAN LEEUWEN *et al.*, 2012).

Ainda segundo Silva e Esposito (2010), os fungos são decompositores e recicladores, imprescindíveis à manutenção do equilíbrio do ecossistema, de forma que esta habilidade pode ser empregada em diversos processos de tratamento de efluentes industriais, tratamento de solos contaminados e, até mesmo, em tratamento do ar contaminado.

Os fungos podem produzir ampla gama de enzimas e são mais eficazes do que as bactérias em metabolizar compostos mais complexos. (VAN LEEUWEN *et al.*, 2012).

Dentre os fungos mais estudados na área de biorremediação de resíduos está o *Aspergillus niger*. Vários estudos tem sido conduzidos com bio sorção por este fungo como observado nas pesquisas de Rao e Viraraghavan, (2002), Fu e Viraraghavan (2002), Parshetti *et al.* (2007), Khalaf (2008) e Kumar *et al.* (2012). O *A. niger* exibe excelente capacidade na remoção de íons de metais pesados e também de corantes como o diazo vermelho Congo, preto reativo e os corantes reativos HF6BN vermelho e amarelo HF2GR (KHALAF, 2008), violeta direto (El-RAHIM *et al.*, 2009).

Segundo pesquisas de Khelif *et al.* (2009), a eficiência do processo de descoloração pode ser melhorado pelo controle das condições do meio, bem como pela adição de cossustrato, como a glicose que é a fonte mais empregada. Porém, outras substâncias também podem e devem ser usadas em substituição da mesma, como o etanol, cujo uso como cossustrato pode ser interessante devido ao fato dessa substância exercer toxicidade mais facilmente sobre bactérias, sendo os fungos mais tolerantes a sua presença, suportando concentrações maiores em relação às bactérias (DAO e DANTIGNY, 2011), o que pode representar uma vantagem no controle da população bacteriana em reatores com fungos, minimizando possível inibição do crescimento da população fúngica e do seu maquinário enzimático.

Assim, realizou-se essa pesquisa com a finalidade de avaliar a eficiência da remoção do corante Índigo carmim de efluente têxtil *in natura* diluído a 10% (v/v) utilizando o etanol como cossubstrato, empregando reator em bateladas sequenciais (RBS), tendo como inóculo biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a remoção do corante Índigo Carmim em efluente têxtil *in natura* em reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400, adicionando etanol como cossubstrato.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a remoção de corante e de matéria orgânica, em termos de DQO, da água residuária em função dos ciclos operacionais;
- Verificar a remoção das frações nitrogenadas (amônia, nitrito e nitrato), após ciclos operacionais de 48 h;
- Avaliar a capacidade do sistema em relação à remoção pela via biológica através de ensaio de adsorção no material suporte e ensaio de adsorção de corante na biomassa do micélio fúngico;
- Comparar o número de colônias bacterianas e colônias fúngicas no reator.
- Comparar os resultados obtidos com os limites requeridos pela legislação brasileira.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

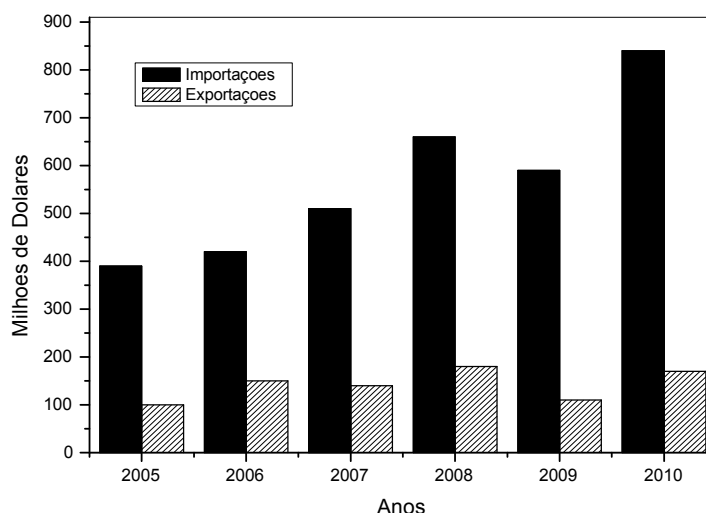
3.1. Corantes

Os corantes são compostos naturais ou sintéticos utilizados para adicionar cor ou para mudar a cor de um material. Os corantes têxteis representam uma categoria de compostos orgânicos, considerados como poluentes, apresentados em águas residuais resultantes principalmente de processos de acabamento têxtil (CARMEN e DANIELA, 2012).

No período anterior à metade do século XIX, os corantes eram, quase sempre, extraídos de fontes naturais, de origem principalmente animal ou vegetal. A busca por corantes de propriedades superiores impulsionou as pesquisas dos corantes sintéticos, os quais surgiram rapidamente, quase que substituindo completamente os corantes naturais no início do século XX (KAMMRADT, 2004). Segundo Royer (2008), nos últimos 100 anos mais de 20.000 novos corantes foram sintetizados devido a grande demanda. Este número tende a crescer com novas pesquisas em relação a produtos com propriedades particulares para diferentes fins.

Conforme pode ser observado na Figura 1, os números relativos à importação e exportação de agentes colorantes no Brasil tem crescido bastante nos últimos anos.

Figura 1- Importações e exportações brasileiras (corantes, pigmentos e branqueadores ópticos) de 2005 a 2010



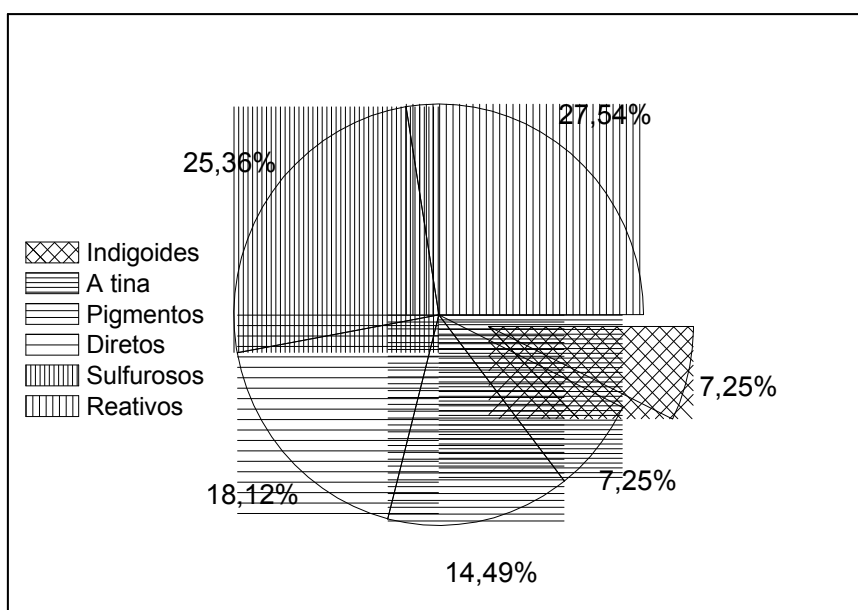
Fonte: Veloso, 2012.

Isso revela os motivos do aumento do consumo de insumos, principalmente corantes, por estas indústrias no Brasil. De acordo com Gondim *et al.* (2007), a demanda por corantes cresceu de forma bastante expressiva.

Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, farmacêutica, cosmética e de alimentação, por volta de 50.000 toneladas de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo, dentre estes, os corantes azo, antraquinonas e índigo são os mais encontrados dentre os corantes comerciais (TILLI *et al.*, 2011).

Na Figura 2 são mostradas as categorias de corantes e sua participação no mercado mundial.

Figura 2- Mercado mundial de corantes segundo suas aplicações



Fonte: Royer, 2008

Ainda segundo Guaratini e Zanoni (2000), os corantes podem ser classificados de acordo com o método pelo qual eles são fixados à fibra têxtil e de acordo com sua estrutura química.

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Classificação de corantes têxteis segundo o método de fixação e suas aplicações na indústria

Tipos de corantes	Principal aplicação
Ácidos	Couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose couro
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e couro
Reativos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.
À Cuba	Fibras naturais de algodão.
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel.

Fonte: Veloso (2012).

Segundo Baêta, (2012) a demanda e procura de produtos têxteis é maior do que nunca e grande parte das indústrias têxteis e de tingimento estão presentes em países em desenvolvimento, muitas vezes com um tratamento inadequado de águas residuais.

Quanto à toxicidade, a maioria dos corantes não é considerado tóxico por ingestão aos humanos, com raras exceções e em grandes quantidades podem ser tóxicos aos peixes, não sendo bioacumulativos, entretanto, alguns corantes em contato com tecidos e órgãos animais podem ser metabolizados e transformados em agentes cancerígenos (SILVA, 2007).

Conforme Nilsson *et al.* (2006), corantes têxteis são geralmente resistentes à degradação microbiana, já que são selecionados para serem resistentes a diversos fatores. Além dos grupos substituintes que permitem a fixação de corantes nas fibras, a molécula de corante contém uma estrutura aromática que absorve a luz (grupo cromogênico) (MORAES *et al.*, 2000).

Pela estrutura química os corantes podem ser classificados conforme é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação de corantes segundo sua classe química

Classe	Classificação por sua aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos.
Aminocetona	À tina, mordentes.
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba.
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos.
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos.
Azóicos	Básicos, naftóis.
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos.
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos.
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes.
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes.
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos.
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos.
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes.
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes.
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos.
Quinolina	Ácidos, básicos.
Tiazina	Básicos, mordentes.
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes.

Fonte: Veloso, 2012.

Está claro que é o aspecto visual de um efluente que causa impacto à primeira vista. Segundo Almeida *et al.* (2009) a presença de apenas um miligrama de corante por litro

de água é suficiente para colorir em parte, um manancial. Desta forma, o lançamento de efluentes coloridos representa um sério problema ambiental e desafio à saúde pública.

3.1.2. Índigo carmim

O corante índigo-carmim, ou sal sódico do ácido 5,5'-indigodisulfônico, é um corante muito utilizado na indústria alimentícia, para fabricação de cápsulas como um pigmento solúvel, como corante de contraste para a mucosa colorretal em exames de colonoscopia, e é também usado como agente complexante para a análise de cobre por espectrofotometria (LOPES, 2008). Porém, apesar de sua larga aplicação, seu uso mais constante, no entanto é para o tingimento de tecidos, conforme Song *et al.* (2010), especialmente os jeans.

O índigo é um dos mais antigos corantes têxteis conhecidos universalmente. É considerado como um dos produtos químicos industriais mais importantes do mundo, com consumo mundial anual de 33 mil toneladas em média (BLACKBURN *et al.*, 2009).

De acordo com Song *et al.* (2010), o corante índigo tem uma cor azul intensa e é um dos corantes mais antigos e conhecidos no mundo. Em tempos antigos, em muitos países asiáticos, incluindo Índia, China e Japão, e as civilizações antigas da Europa e na África, usava-se o índigo natural, extraído de várias espécies de plantas como *Indigoferatinctoria*, *Polygonumtinctorium*, *Isaticstinctoria* e outros.

Segundo Saggioro *et al.* (2012), "o corante índigo carmim é considerado um indigóide altamente tóxico, podendo causar irritações na pele e na córnea, possui propriedades cancerígenas e que interferem no desenvolvimento neural e seu consumo pode ser fatal".

Os indigóides possuem uma estrutura molecular complexa, tornando-os mais estáveis quimicamente, desta forma, mais resistentes aos processos de degradação normalmente utilizados (ALMEIDA *et al.*, 2012).

Algumas de suas propriedades físico-químicas podem ser vistas na Tabela 3.

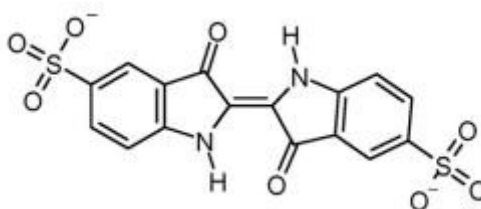
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do corante índigo carmim

Propriedades Físico-Químicas	
Fórmula Química	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Massa Molar	466,36 g/mol
Ponto de Fusão	$>300^{\circ}C$
Solubilidade em água (25 °C)	10g/L
Sensibilidade	Sensível à luz UV
Cor	Violeta Escuro
Índice de cor	CI 73015
Máxima absorção de luz	$\lambda_{max} = 586.5 \text{ nm}$

Fonte: Adaptado de Lopes (2008) e Gutierrez-Segura *et al.* (2009).

A representação da estrutura do índigo carmim, com seus grupamentos pode ser vista na Figura 3.

Figura 3- Estrutura química do índigo carmim

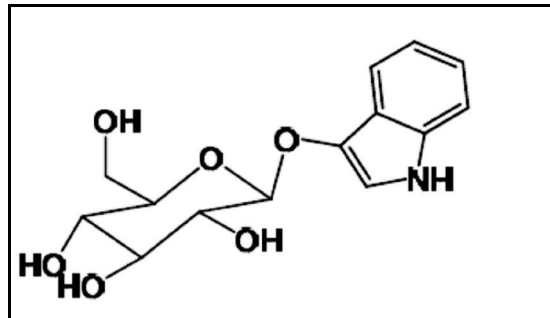


Fonte: Gaini *et al.* (2009).

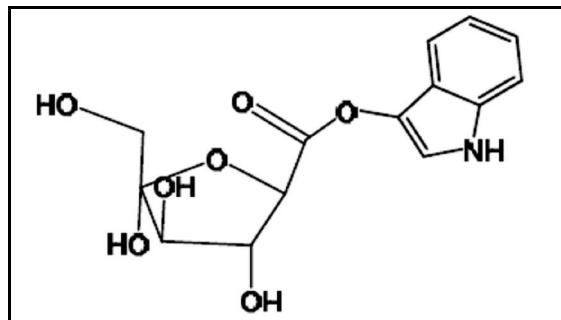
O grupo $C=O$ é insolúvel em água, mas quando se altera para a sua forma reduzida, formila ($C - OH$) passa a ser solúvel, facilitando, assim, a afinidade química do corante pela fibra celulósica (SILVA, 2013).

Segundo Laitonjam e Wangkheirakpam (2011), o precursor do índigo, o indoxil, ou 3-hidroindol, está presente em uma planta de origem indiana, a *Indigoferatinctoria*, ou na similar européia, *Isatistinctoria*, que contém isatan- B como um dos principais precursores do índigo e indican, encontrado em menor quantidade. As formas indican e isatan-B são apresentadas, respectivamente, na Figura 4.

Figura 4 - Precursores do corante índigo



(A)



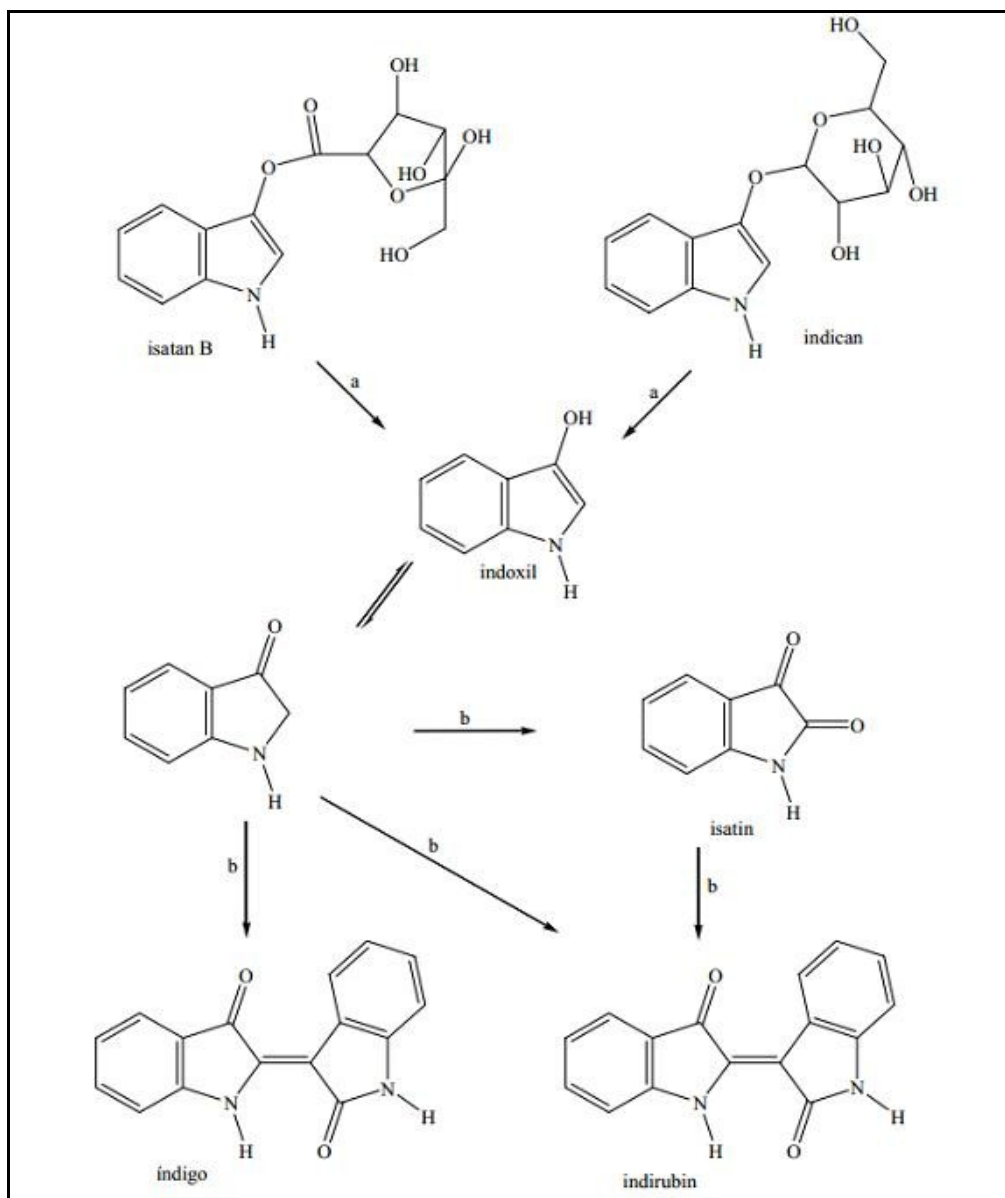
(B)

Fonte: Laitonjam e Wangkheirakpam (2011).

Nas plantas verdes os precursores são hidrolisados, sendo o grupo hidroxil (OH) espontaneamente oxidado pelo oxigênio do ar produzindo índigo e isatin. A condensação do isatin gera indirubin, que é um produto secundário (MAUGARD *et al.*, 2001).

Na Figura 5 está representada a reação de formação do índigo a partir dos seus principais precursores.

Figura 5 - Reação de formação do índigo a partir dos precursores isatan e indican

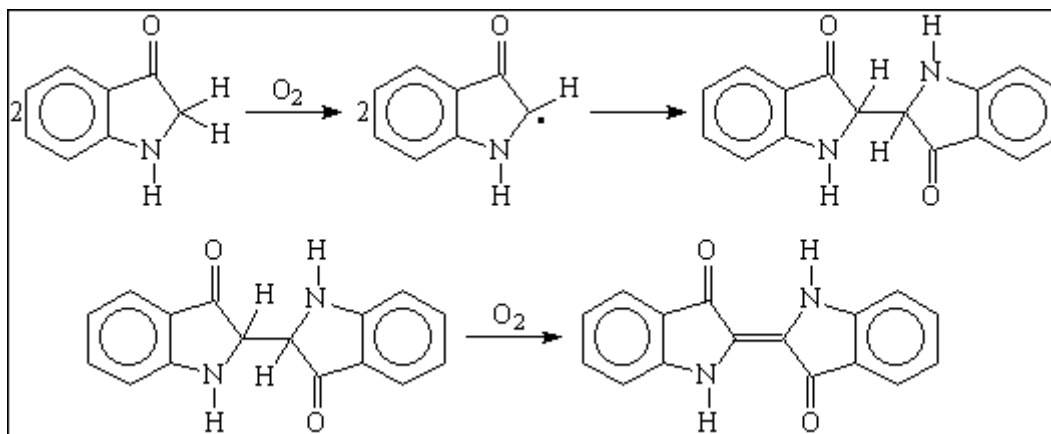


Fonte: Oberthür *et al.* (2004).

O indoxil é oxidado pelo oxigênio atmosférico ao índigo, provavelmente por dimerização de um intermediário radicalar, o indol (LAITONJAM e WANGKHEIRAKPAM, 2011).

A reação de oxidação do indoxil ao índigo é mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Reação de oxidação do indol formando o índigo

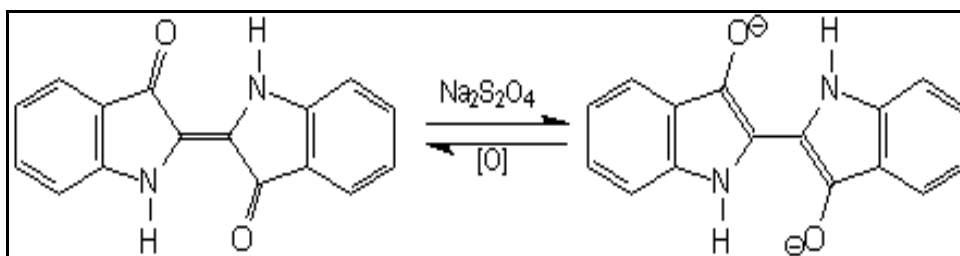


Fonte: Autor (2014).

Para que ocorra a fixação do índigo às fibras do tecido, o corante é aplicado em forma de sais leuco solúveis, após a redução em um banho de álcali, em seguida são reoxidados para a forma insolúvel. A forma resultante, o leuco-índigo pode ser facilmente reoxidada (BALAN e MONTEIRO, 2001). Este procedimento é normalmente realizado expondo a fibra ao oxigênio do ar, mas pode ser realizado com oxidantes químicos tais como peróxido de hidrogênio. A formação do composto insolúvel dentro da fibra assegura a fixação do corante é mecanicamente aprisionado dentro da estrutura da fibra (BLACKBURN *et al.*, 2009).

A reação de conversão do índigo para sua forma solúvel, o leuco-índigo está representada na Figura 7.

Figura 7 - Conversão do índigo para a forma leuco com ditionito de sódio



Fonte: Paschoal e Tremisiolli-Filho (2005)

Contudo, este método químico envolve a utilização de produtos como ditionito de sódio que pode contribuir bastante para a poluição ambiental.

3.2. Efluentes têxteis e problemática ambiental

A poluição ambiental é um assunto de grande preocupação e tem sido vista como um problema sério em todo o mundo devido seu efeito adverso sobre a saúde humana, as plantas e os animais (KHALID *et al.*, 2013).

As indústrias em geral, por exemplo, de gêneros têxteis, de papel e plásticos utilizam corantes na sua produção consumindo volumes substanciais de água trazendo como consequência a geração de uma quantidade considerável de efluentes coloridos. (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2013). Na indústria têxtil, especialmente, o processo de tingimento resulta na produção de grandes quantidades de efluentes coloridos, já que parte significativa dos corantes é perdida neste processo (JAROSZ-WILKOLAZKA *et al.*, 2002). Na verdade, tingimento é uma combinação do processo de branqueamento e corantes onde generosas quantidades de esgoto podem causar degradação ambiental (FERSI e DHAHBI, 2008).

Os efluentes têxteis são ricos em produtos químicos variados incluindo os corantes naturais e sintéticos. Por meio de processos de tratamento objetivam-se clarificar os efluentes e reduzir a toxicidade inerente aos produtos químicos utilizados, a carga orgânica, os detergentes e a cor oriunda da mistura de corantes aplicada (GIORDANO, 2001).

Segundo Moraes *et al.* (2000), na falta de alguma regulamentação governamental específica de disposição desses corantes, o problema se mostra como a principal dificuldade em relação às atividades têxteis e o meio ambiente. A legislação ambiental, cada vez mais rigorosa, está obrigando que os efluentes industriais sejam tratados antes do descarte, para evitar problemas ecológicos e toxicológicos sérios (PASCHOAL e TREMISIOLLI-FILHO, 2005).

Esses efluentes são extremamente preocupantes, pois conterem compostos recalcitrantes e devido sua toxicidade e por apresentarem baixa taxa de degradabilidade. Por estes motivos devem ser tratados devido ao seu impacto sobre as massas de água e a crescente preocupação pública (KHELIFI *et al.*, 2009).

De acordo com Taha *et al.* (2013), os corantes descarregados mesmo em pequenas concentrações tem um enorme impacto sobre o ambiente aquático causado pela sua turbidez e alta carga de poluentes. Segundo Balamurugan *et al.* (2011) além de corantes, outros componentes são adicionados aos processos fabris, como surfactantes e aditivos. As

composições das soluções coloridas contêm corantes reativos hidrolisados, substanciais quantidades de álcalis e alta concentração de cloreto de sódio.

A natureza dos contaminantes no efluente, e as quantidades relativas desses efluentes de diferentes operações, a medida do potencial poluidor dessas águas residuais é caracterizada, segundo Ibrahim *et al.* (2013), pelos seguintes parâmetros: cor e odor, sólidos suspensos e dissolvidos, pH, acidez, alcalinidade, dureza, Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), e toxicidade. A descarga desses esgotos de forma inadequada leva a redução da penetração luz nos corpos d'água, levando ao decréscimo tanto da atividade fotossintética quanto na concentração de oxigênio dissolvido, aumentando a DQO (YESILADA *et al.*, 2003)

Diante do exposto, tem aumentado a procura por novas tecnologias de tratamento, provocado especialmente pelo aumento no rigor da legislação devido à taxa volumétrica extremamente alta de efluente industrial descartada (KHELIFI *et al.*, 2009).

3.2.1. Principais aspectos regulatórios e instrumentos normativos relacionados ao setor no Brasil

No âmbito federal a Resolução CONAMA nº 357/2005 (Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011) 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.

Para os efluentes de qualquer fonte poluidora algumas características a serem observadas estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de lançamentos de efluentes em obediência à Resolução CONAMA 357/2005

Parâmetros	Valores
pH	5-9
Temperatura	Inferior a 40° C
DBO ₅	A 20 ° C redução de 60%
Nitrogênio Amoniacal Total	20 mg/ L N

Fonte: Adaptado de Resolução nº 357 (2005).

"Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado". (CONAMA, 2005)."

Esta mesma resolução estabelece para usos mais nobres, que não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

No estado do Ceará a Portaria SEMACE nº 154/02 estabelece padrões de lançamento para os efluentes das indústrias instaladas nos Distritos Industriais dotados de sistema público de esgoto provido de estação de tratamento para os efluentes industriais e de outras fontes de poluição hídrica, que se encontram instaladas em áreas desprovidas de um sistema de esgotamento sanitário.

Os padrões de lançamento variam de acordo com o destino final deste efluente, se provido ou não de estação de tratamento de efluentes e/ou se lançado em emissário submarino. As características desses efluentes e seus limites máximos aceitáveis para indústrias que possuem sistema de tratamento próprio podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de lançamentos de efluente segundo Portaria SEMACE nº 154/02

Parâmetros	Valores
pH	5-9
Temperatura	Inferior a 40° C
DQO	200 mg/L
DBO ₅	60 mg/L sob condições controladas
Amônia Total	5 mg/L

Fonte: Adaptado de Portaria nº 154 (2002).

Neste texto, assim como na Resolução CONAMA nº 357/05, nenhum parágrafo faz referência à cor adequada deste efluente.

Nessa perspectiva, a inexistência de valores numéricos para os parâmetros de disposição e de regulamentação específica para cor, o problema em classificar um efluente como próprio para o lançamento se torna muito difícil de resolver, já que a cor é a característica mais chamativa de um efluente têxtil (KAMMRADT, 2004; MORAES, *et al.*, 2000).

3.2.2. Tratamentos mais utilizados

Numerosos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos como precipitação, floculação, coagulação, eletrocoagulação, adsorção, filtração, ozonização e oxidação. Esses processos em geral são caros e possuem eficiência limitada além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento. Para Moraes *et al.* (2000), os produtos obtidos de processos como ozonização e processos fotocatalíticos mostram alta taxa de toxicidade mais do que de seus precursores.

Assim, tem crescido muito o interesse por processos biotecnológicos que visem diminuir o alto custo do tratamento destes efluentes e que sejam realmente eficientes (KHELIFI *et al.*, 2009).

Na Tabela 6 estão apresentadas algumas técnicas de descoloração de efluentes têxteis.

Tabela 6 - Técnicas de descoloração de efluentes têxteis

Método	Vantagens	Desvantagens
Carvão Ativado	Muito boa remoção de cor, alto poder de regeneração	Baixa velocidade, alto custo, pequena capacidade de volume
Membranas	Boa remoção de cor, grande capacidade de volume, alta velocidade	Alto custo, dificuldades de disposição e limpeza
Ozônio	Boa remoção de cor, grande capacidade de volume, média velocidade	Produz tóxicos, alto custo
Coagulação, floculação	Boa remoção de cor, grande capacidade de volume, média/alta velocidade, remoção de lodo.	Médio custo

Fonte: Silva, 2007.

Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos é mais adequada, visto que os corantes são de difícil degradação nos sistemas convencionais de tratamento (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

O número de pesquisas em relação aos fungos tem crescido a cada ano uma vez que estes micro-organismos são pouco seletivos e facilmente adaptáveis ao meio. Muitos estudos de descoloração tem sido feitos usando-se os fungos e sua habilidade em degradar amplo espectro de corantes, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Pesquisas realizadas com fungos em tratamentos de efluentes têxteis

Espécie	Corante	Referência
<i>Aspergillus alliaceus</i>	Congo Red/Índigo	Khelifi <i>et al.</i> , 2009
<i>P. chrysosporium</i>	Vermelho do Congo	Andrade <i>et al.</i> , 2012
<i>Trametes versicolor</i>	R-Black/ R. Red	Nilsson <i>et al.</i> , 2000
<i>Aspergillus niger</i>	Direct Violet	El-Rahim <i>et al.</i> , 2009
	Synasol Red/ Synasol yellow	Khalaf, 2008
	Vermelho do Congo	
<i>Coriolus versicolor</i>	Everzol turquesa	Kapdan <i>et al.</i> , 2000
<i>Aspergillus foetidus</i>	Drimarene Red/Drimarine Blue	Sumathi e Manju, 2000
<i>Rhizopus stolonifer</i>	Bromofenol Blue	Zeroual <i>et al.</i> , 2006

Fonte: Adaptado de Kaushik e Malik (2009).

3.2.1.2 Tratamento físico-químico

A eliminação de substâncias coloridas no efluente é baseada principalmente em métodos físico-químicos (YESILADA *et al.*, 2003). Segundo Khelifi *et al.* (2009), todos os métodos utilizados têm diferentes capacidades de remoção de cor, custos e rapidez de operação.

Não há um método universalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis, provavelmente por causa da variedade de estruturas químicas e complexidade desses

compostos, entretanto, a eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) para a degradação de compostos recalcitrantes tem sido extensivamente documentada (MORAES *et al.*, 2000).

Apesar disso, os POAs, não são em todo caso aplicáveis, pois sempre envolvem altos custos de operação e seu uso é restrito em escala de operação e perfil poluidor do efluente. Em certos casos podem ser até mesmo ineficientes (PRIGIONE *et al.*, 2008).

Ainda segundo Prigione *et al.* (2008), a bioissorção pode ser considerada como alternativa bastante viável, apontando para a capacidade de variadas biomassas microbianas. A bioissorção é um processo metabólico independente, um adequado e importante método de destoxificação por biomassa microbiana, um método que foi desenvolvido especialmente para remoção de metais pesados potencialmente perigosos e radionuclídeos de efluentes industriais.

Segundo Khalaf, (2008), espécies fúngicas e algumas algas têm mostrado que espécies fúngicas possuem capacidades impressionantes de adsorção para uma gama de íons de metais pesados mas ainda há poucos estudos sobre remoção de cor.

2.2.1.3 Tratamentos Biológicos

De acordo com Schmitt *et al.* (2006), o tratamento biológico de efluentes ocorre inteiramente por processos que reproduzem as reações naturais que ocorrem em um manancial após o lançamento de despejos. Nessas estações de tratamento de efluentes, ocorre tanto a remoção da matéria orgânica, como também a oxidação da matéria nitrogenada.

Tratamentos biológicos são particularmente atraentes para a recuperação de efluentes líquidos uma vez que, além da remoção da cor há também redução de DBO e DQO da água residual. Vários autores relataram que diferentes espécies de fungos são capazes de remover a cor de efluentes de indústrias de papel (FREITAS *et al.*, 2009).

Os processos biológicos têm atraído bastante atenção, pois realmente degradam as espécies de interesse e são aplicáveis à escala industrial (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Dentre estes tratamentos, dando uma abordagem mais específica para descoloração e degradação de efluentes têxteis, destacam-se os processos aeróbios e anaeróbios, ou uma combinação de ambos, dependendo do tipo de micro-organismos que estão sendo empregados (KAUSHIK e MALIK, 2009).

Segundo Kunz e Peralta-Zamora (2002), os processos aeróbios utilizados com maior frequência nas indústrias são os sistemas de lodos ativados, que consistem em uma agitação dos efluentes na presença de micro-organismos do ar, de forma a metabolizar a matéria orgânica durante um tempo determinado.

Contudo, conforme Baêta (2012), grande parte dos corantes dissolvidos neste sistema deve-se à adsorção dos corantes ao lodo gerado, tornando-se assim, ineficientes quando a carga de corantes é muito elevada.

2.2.1.3.1 Reator em bateladas sequenciais

Os reatores em bateladas sequenciais (RSB) são utilizados para tratar tanto efluentes municipais quanto industriais, mostrando-se uma opção mais atraente do que o sistema de lodos ativados convencional (SBR MANUAL, 2005).

São utilizados em todo o mundo desde a década de 20, porém o seu uso para remoção de nutrientes somente começou a ser desenvolvido em meados dos anos 80 e tem recebido considerável atenção recentemente. (PICKBRENNER, 2002).

Ainda segundo Pickbrenner (2002), a característica fundamental de um reator em bateladas sequenciais é a flexibilidade das etapas de um ciclo, o que permite o estabelecimento de condições de processo que promovam a remoção biológica de nutrientes.

As vantagens deste tipo de reator são inúmeras, dentre elas, operar em um espaço limitado, promover a alteração do ciclo de tratamento para aeróbio, anaeróbio ou anóxico, dependendo dos objetivos que se deseja alcançar e alta remoção de sólidos suspensos e nutrientes. (SBR MANUAL, 2005).

As principais desvantagens do processo descritas por Pickbrenner (2002) são: problemas de aclimação do efluente e necessidade de automação do processo, o que pode gerar falhas mecânicas.

O crescente interesse por este tipo de reator tem sido demonstrado nas inúmeras pesquisas, principalmente em relação à remoção de nutrientes, e a sua eficiência no tratamento de diversos tipos de efluentes.

2.2.1.4 Tratamentos por fungos

Muitos fungos e bactérias são usados para o desenvolvimento dos processos biológicos para o tratamento de efluentes têxteis (ÇETIN e DONMEZ, 2006). Para Mohorčič *et al.* (2006), as bactérias são mais aplicadas em consórcio misto microbiano para descolorir efluentes abaixo das condições anaeróbias.

Os fungos tem se mostrado os organismos mais apropriados para o tratamento de efluentes têxteis e remoção de corantes. O micélio fúngico tem a vantagem de solubilizar os substratos produzindo enzimas extracelulares. A natureza extracelular das enzimas fúngicas tem a capacidade de tolerar altas concentrações de substâncias tóxicas (KAUSHIK e MALIK, 2009).

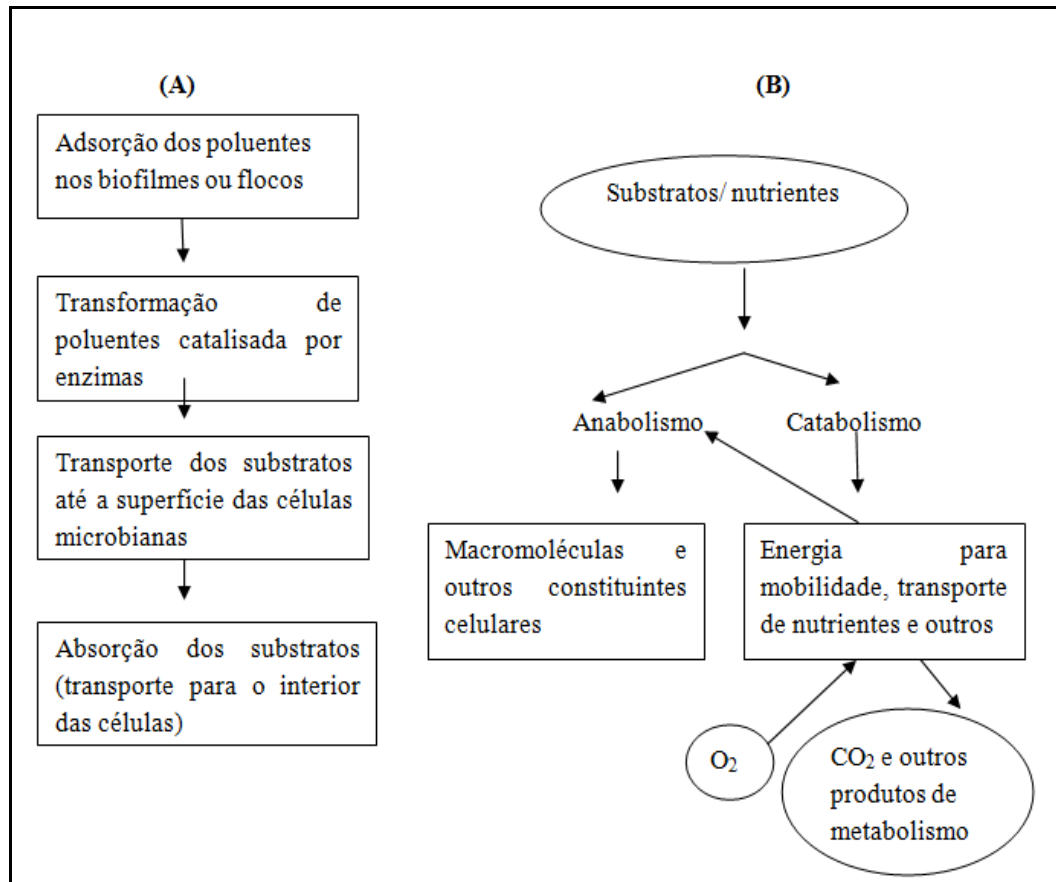
Várias enzimas fúngicas tem sido empregadas em processos industriais, em substituição às etapas químicas que demandam grande consumo energético e geram poluentes. Por isso, essas etapas enzimáticas podem ser inseridas nas chamadas tecnologias limpas (SANT'ANNA Jr., 2010). Segundo Kaushik e Malik, (2009), várias enzimas envolvidas na descoloração são lacase, manganês peroxidase (MnP), manganês peroxidase independente (MIP), lignina peroxidase (LiP), tirosinase, etc.

Os fungos são também conhecidos por sua capacidade em absorver metais, eles os utilizam em baixas concentrações como micronutrientes, porém, isto é bastante perigoso, devido o fato de que altas concentrações de metais podem ser fatais para estes (MORE *et al.*, 2010).

A degradação biológica de poluentes orgânicos segue uma série de etapas descritas nos fluxogramas mostrados na Figura 9.

Em uma primeira etapa os poluentes são primeiro adsorvidos nos aglomerados microbianos, compreendendo a etapa físico-química, a seguir, dependendo das características da molécula poluente, esta poderá sofrer hidrólise ou outra transformação catalisada por enzimas excretadas pelos micro-organismos (SANT'ANNA Jr. 2010).

Figura 8 - Etapas envolvidas na remoção (A) e na biodegradação (B) de poluentes orgânicos



Fonte: Adaptado de Sant'anna Jr., (2010).

De fato, os fungos são capazes de sobreviver com escassas fontes de nutrientes presentes nos efluentes, competir com a microflora autóctone e sobreviver na presença de altas concentrações de sais, corantes, detergentes e metais pesados, porém, os valores de pH ótimos para atividade enzimática e longo tempo de retenção hidráulica para completar a descoloração tornam-se um obstáculo para sua aplicação (ANASTASI *et al.*, 2011).

O tratamento com fungos em geral, é vantajoso, pois tem baixo custo, é interessante do ponto de vista ambiental e reduz a produção de lodo, patógenos e remoção de compostos tóxicos (MORE *et al.*, 2010).

Os fungos podem ser aplicados na biorremediação de diversos poluentes como na pesquisa de Nguyen *et al.* (2013), que investigaram a remoção de contaminantes orgânicos em esgoto bruto pelo fungo da podridão branca *Trametes versicolor*. Freitas *et al.* (2009), utilizaram fungos basidiomicetos e zigomicetos no tratamento biológico de efluente de uma fábrica de celulose. Consórcio fúngico (*Aspergillus niger*, *Mucor hiemalis*, *Galactomyces*

geotrichum), aplicado à águas residuárias em uma planta piloto (DJELAL e AMRANE, 2013).

Nas pesquisas relacionadas aos corantes e à descoloração de efluentes em geral, são analisados vários parâmetros, já que os efluentes têxteis, em geral, contêm cor forte, alto valor de pH e baixa degradabilidade (SULAK e YATMAZ, 2012), porém a cor, por ser um poluente visível, é a preocupação maior no caso destes efluentes, a presença mesmo que de uma quantidade muito pequena de corante faz com que seja indesejável, devido à sua aparência (BULUT *et al.*, 2008).

Jarosz-Wilkolazka *et al.* (2002) descreveram a habilidade dos fungos da podridão branca em uma pesquisa com descoloração de corantes azo e antraquinônicos em placas de Petri; Yesilada *et al.* (2003), utilizando *Coriolus versicolor*, *Funalia trogii*, *P. Chrysosporium*, *Pleorotus ostreatus* e *Pleorotus sajor-caju* promoveram a descoloração de corantes tipo astrazone; a avaliação de descoloração de um efluente sintético e real foi realizada por Nilsson *et al.* (2006), com *T. Versicolor*, *P. Ostreatus*, *P. Sajor-caju*, *p. Chrysosporium*, *p. Flabeatus*.

Pesquisas recentes de Anastasi *et al.* (2011), destacaram a descoloração e destoxificação de efluentes têxteis com *Bjerkandera adusta*; Ma *et al.* (2014), simularam, em sua pesquisa um efluente têxtil contendo corante laranja reativo e sua degradação pelo fungo *Ganoderma sp.*

Os fungos também tem sido avaliados em estudos de tratamento de lodo por meio da biodegradação, biofloculação e destoxificação. More *et al.* (2010), fizeram um apanhado desses trabalhos, onde são destacadas, por seu bom desempenho, as espécies de fungos filamentosos.

2.1.4.1 *Aspergillus niger*

O *Aspergillus niger* é um ascomiceto filamentoso que possui ampla distribuição mundial, pode ser encontrado na superfície, ar e água tanto, em organismos vegetais como em animais, toleram uma vasta gama de condições de temperatura, de umidade e pH, podem ser patogênicos e estão associados à deterioração (ABDELKADER e HAMED, 2013).

A habilidade dos fungos filamentosos em aderir a superfícies de substratos inertes deve ser explorada em aplicações biotecnológicas, por exemplo, onde o micélio imobilizado oferece mais vantagens comparadas ao micélio suspenso (PRIEGNITZ *et al.*, 2012).

O *A. niger* é considerada a espécie fúngica mais comumente usada para produção industrial de enzimas pectinolíticas, despolimerizantes ou desesterificantes. Essas enzimas são as mais largamente utilizadas porque suas cepas possuem o *status* de seguro em termos de segurança alimentar, assim, seus metabólitos podem ser tranquilamente empregados (KANT *et al.*, 2013). É bastante conhecido por seu alto potencial em descolorir muitos corantes industriais (ALI e MOHAMEDY, 2010).

Na Tabela 8 são apresentadas as diversas enzimas produzidas pelo *Aspergillus niger* e sua aplicação comercial.

Tabela 8 - Algumas enzimas produzidas pelo *Aspergillus niger*, relevância comercial e aplicações

Classe da Enzima	Setor da Indústria	Aplicação
Poligalacturonase	Alimentação	Classificação de sucos de fruta Extração de óleo da azeitona
Celulase	Detergentes	Limpeza, clarificação
	Têxtil	Amaciamento de tecidos
Lactase	Farmacêutica	Fabricação de cápsulas de lactase
	Bebidas	Deslactosação do leite
Pectinases	Papel	Degomagem de fibras
	Alimentação	Clarificação e redução de viscosidade em sucos de frutas
Amilase	Detergentes	Remoção de manchas
	Panificação	Aumenta a maciez e o volume do pão
	Bebidas	Tratamento de sucos
Protease	Detergentes	Remoção de manchas de proteínas

Fonte: Adaptado de Rocha (2010).

De acordo com Papagianni e Moo-Young (2002), entre as proteínas mais comumente secretadas pelos fungos estão as glucoamilases, amilases, pectinases e proteases, que podem ser secretadas em níveis até de 20 g/L. Estas enzimas podem ter sua atividade suprimida ou reduzida em meio alcalino (MORE *et al.*, 2010).

Segundo Villena *et al.*, (2010), muitos aspectos do *A. niger* tem sido estudados inclusive seus sistemas de produção, sua morfologia e genética. Sabe-se que sua morfologia está estreitamente relacionada em muitos processos de fermentação e alguns parâmetros se relacionam com essa atividade.

Ali e Mohamedy (2012) descreveram pesquisa em que o *A. niger* foi capaz de remover corantes de solução aquosa por biodegradação (por causa das enzimas produzidas) e por bioissorção, mecanismo este que foi influenciado pelos grupos funcionais na biomassa fúngica e na estrutura química dos corantes.

Desta forma, alguns parâmetros devem ser analisados para se conseguir uma descoloração efetiva.

As pesquisas de Ali e Mohamedy, (2010) com tratamento de efluentes têxteis utilizando o *A. niger*, considerando a concentração inicial dos corantes em 200 mg/L, e suas características estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Pesquisas com *Aspergillus niger* e corantes

Corantes	Características da Pesquisa	Valores Médios de Remoção de Corante(%)
Azul reativo 19	9 dias de incubação/ biomassa dispersa/ pH 6,0	78
Azul reativo 81	9 dias de incubação/ biomassa dispersa/ pH 6,0	77
Vermelho ácido 27	9 dias de incubação/ biomassa imobilizada/ pH 5,0	79
Vermelho ácido 151	9 dias de incubação/ biomassa imobilizada / pH 5,0	75

Fonte: Ali e Mohamedy, 2010.

3.2.1.5 Influência de alguns parâmetros na remoção de corantes

Segundo Rodrigues e Marinho (2012), apesar de os fungos serem organismos bastante versáteis, suportando variações de pH, oscilações de carga orgânica, condições limitantes de nutrientes e de oxigênio, alguns parâmetros devem ser observados, dependendo do objetivo a ser alcançado e variando de espécie para espécie.

Fatores como concentração inicial do corante, quantidade de *pellets* formados, temperatura, agitação e fonte de carbono também devem ser considerados (El-RAHIM *et al.*, 2009).

Ma *et al.* (2014) investigaram a descoloração e a destoxificação por *Ganoderma*

sp. de efluente têxtil simulado em *erlenmeyers* em mesas agitadoras com corante azo laranja em diferentes concentrações. Os resultados mostraram que para concentração de 100 mg/L, a eficiência de descoloração foi de 95% . Ao aumentar a concentração do corante para 1000 mg/L, a eficiência reduziu para 49%. Assim, esta pesquisa demonstrou que concentrações elevadas de corantes podem ser tóxicas ao crescimento fúngico, o que pode diminuir a eficiência da degradação.

As pesquisas de El-Rahim *et al.* (2009), em estudos de biorremediação com o corante violeta direto pelo fungo *A. niger* em fermentador obtiveram resultados interessantes, em altas concentrações deste corante, a captação total de corante aumentou com o aumento da concentração inicial, mas a eficiência de remoção diminuiu.

Para a espécie *Bjerkandera adusta*, utilizada para remediação de efluentes simulados contendo corantes diretos e reativos, a tolerância pareceu ser bastante grande, o microrganismo, segundo Anastasi *et al.* (2011), suportou cargas de corante de até 5.000 mg/L com 13 tipos de corantes diferentes testados.

De acordo com Mattos *et al.* (2007), o pH é um dos fatores ambientais que exercem grande influência no metabolismo dos seres vivos. Todas as enzimas possuem um faixa ideal de pH e temperatura para exercerem sua função. Portanto, pH e a acidez do meio podem ser fatores determinantes no rendimento da produção de enzimas por micro-organismos.

Fatores ambientais tais como o concentração de sais no meio e pH também podem afetar o desenvolvimento dos *pellets* dos fungos (PRIEGNITZ *et al.*, 2012).

O pH do meio afeta não somente a capacidade de bioadsorção, mas também a solubilidade dos corantes, sendo o pH um importante parâmetro a ser considerado na remoção da cor (EL-RAHIM *et al.*, 2009).

A química das moléculas dos corantes e a biomassa fúngica em uma solução aquosa é influenciada pelo pH inicial da solução, este influencia a carga superficial do adsorvente, o que por sua vez, influencia a adsorção dos corantes e a capacidade de bioadsorção da biomassa fúngica para corantes ácidos aumenta com o decréscimo de pH e para corantes alcalinos, aumenta com o aumento do pH. Enzimas lignolíticas revelam o seu pico de atividade em pH baixo, portanto a maior eficiência de descoloração é também observada em pH ácido (KAUSHIK e MALIK, 2009).

Em estudos de Anastasi *et al.* (2011), *Bjerkandera adusta* provou ser uma espécie bastante resistente às adversidades, suportando variações de pH de 5 a 10. El- Rahim *et al.* (2009), descreveram o efeito do pH no potencial de biorremediação na remoção do corante

reativo violeta pelo *A. niger* em diferentes faixas de pH. Os melhores resultados foram obtidos com valores de pH de 2, pH 3, pH 8 e pH 9 em 24 horas de incubação. Após 72 horas, os percentuais de remoção nestas faixas de pH foram praticamente os mesmos.

Ainda segundo El-Rahim *et al.* (2009), para *A. niger*, em relação ao crescimento da biomassa, a faixa de pH entre 6 e 7 foi a que propiciou um maior aumento de biomassa fúngica, demonstrando também uma maior remoção de cor, devido à assimilação do corante para a construção da biomassa.

Ali e Mohamed (2012) usaram três espécies fúngicas, entre estas o *A. niger*, os quais foram empregados isoladamente para descoloração de corantes ácidos e corantes reativos e os resultados mostraram que o alcance máximo de descoloração, em cada caso, foi respectivamente em pH 4 e pH 5.

A eficiência do processo de descoloração pode ser melhorada cuidadosamente selecionando as condições operacionais como adição de cossubstrato no meio de cultura, além de nitrogênio e microelementos (KHELIFI *et al.*, 2009).

De acordo com Kaushik e Malik (2009), a quantidade de nitrogênio presente no meio afeta a descoloração, pois causa alteração da produção enzimática pelo fungo, evidenciando a redução da cor devido à presença de nitrogênio inorgânico como cátion amônio. Este íon permite o crescimento do fungo em meio levemente básico até ácido, entretanto, a assimilação deste pelo fungo tende a ter um limite para que se mantenha o equilíbrio celular (RODRIGUES e MARINHO, 2012).

Khelifi *et al.* (2009) avaliaram o efeito das fontes de carbono e nitrogênio em processos de descoloração para os corantes Índigo e Vermelho do Congo utilizando a espécie *Aspergillus alliaceus*. As fontes de nitrogênio utilizados foram: NH_4Cl , Tartarato de diamônio, uréia, extrato de malte, peptona, extrato de levedura, todos em concentrações em torno de 2mM. O aporte de carbono foi dado com glicose, amido, glicerol e lactose, em concentrações que variaram de 0 a 62,5 mM. Para os dois corantes, e para as diversas fontes de nutrientes pesquisadas, observou-se o mesmo comportamento, um incremento de carbono aumenta a descoloração fúngica. Segundo Swamy e Ramsay (1999), a diminuição da eficiência de descoloração pode ser devido à exaustão de nutrientes ou mesmo de elementos-traço.

Singh *et al.* (2012) utilizaram consórcio microbiano e compararam 5 fontes de carbono: glicose, frutose, sacarose, maltose e amido em três diferentes concentrações de 0,25% a 1%. O estudo mostrou maior descoloração na presença de glicose, a uma concentração mais baixa (0,5%) do que as outras fontes de carbono pesquisadas.

Ma *et al.* (2014) pesquisaram diferentes fontes de carbono como glicose, frutose, sacarose, amido e glicerol e adição de nitrogênio na descoloração e a destoxificação pelo gênero *Ganoderma* sp. de um efluente têxtil simulado com corante azo laranja. O glicerol o que obteve melhores resultados em termos de descoloração, após 48 horas, a concentração inicial de 1000 mg/L de corante apresentou redução de 95%. Já em relação ao nitrogênio, a peptona foi a fonte que promoveu maiores percentuais de descoloração em relação ao extrato de malte, L-asparagina, sulfato de amônio, tartarato de amônio e uréia.

Idealmente, de acordo com Melo *et al.* (2012), o tratamento de efluentes têxteis pelos fungos se daria pela identificação dos poluentes, absorção e transformação destes em substâncias mais simples e menos nocivas. Nem a lignina ou qualquer outro poluente degradado por enzimas tem mostrado ser utilizado como substrato para crescimento fúngico sem uso de uma fonte de carbono mais fácil de ser assimilada para viabilizar a atividade metabólica (El-RAHIM *et al.*, 2009).

Os fungos consomem para o seu metabolismo os nutrientes disponíveis nos estágios iniciais do seu crescimento e então produzem metabólitos secundários e enzimas extracelulares para biodegradação sendo para isso, necessário uma fonte primária de carbono como a glicose (KHELIFI *et al.*, 2009).

Assim, os fungos costumeiramente exigem um cossustrato para que a assimilação do poluente se processe (MELO *et al.*, 2012). Em relação aos corantes a adição de cossustratos é essencial para o crescimento e produção de enzimas pelos fungos, já que as moléculas de corantes, em geral, não são utilizadas como única fonte de carbono e energia (GABRIELE *et al.*, 2012). De acordo com Costa *et al.* (2010), a presença e disponibilidade de um cossustrato, que funcionará como doador de elétrons na reação de descoloração, são importantes condições para boa capacidade de remoção de cor em biorreatores operados sob condições anaeróbias.

Várias fontes externas de carbono e doadores de elétrons podem ser empregadas como metanol, etanol, acetato, glicose e esgoto doméstico, por exemplo, (SANT'ANNA Jr., 2010). Segundo Çetin e Dönmez, (2006), para a descoloração de corantes do tipo azo, por exemplo, vários cossustratos tem sido utilizados, como glicose, acetato, etanol, amido, etc., porém, alguns destes podem ser mais bem sucedidos do que outros, o que vai depender também do microrganismo empregado.

Um cossustrato bastante utilizado é a glicose.

A sacarose foi utilizada em trabalhos de Silva *et al.* (2012), de remoção de fenol, por ser um composto de fácil assimilação e ser de baixo custo. Os autores perceberam também um aumento de remoção do poluente em concentrações de até 5 g/L. Gabriele *et al.* (2012), utilizou o etanol como cossustrato em uma concentração de 0,5 g/L alcançando percentual de remoção de 83% e 77% em termos de matéria orgânica dissolvida.

3.2.1.6 Etanol

Segundo Dao e Dantigny, (2011), etanol é uma pequena molécula produzida, tanto por síntese química, quanto por fermentação microbiana. Sua fórmula química é C_2H_5OH e suas principais características físico-químicas estão disponíveis na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades Físico-Químicas do etanol

Propriedades	Valor
Ponto de Congelamento °C	- 114,1
Ponto de Ebulição °C	78,3
Temperaturas de auto ignição °C	793
Solubilidade em água	Miscível
Calor específico do líquido 20°C J/g, °C	2,42
Peso molecular g/mol	46,07

Fonte: Teves, 2003.

O etanol é utilizado na fabricação de bebidas alcoólicas, como solvente para tintas, vernizes e drogas, na produção de acetaldeído, e ácido acético, como combustível, como fluido em termômetros, e para preservar espécimes biológicos (TEVES, 2003). Por muito tempo o etanol foi usado como fungicida, porém verificou-se que seu uso afeta apenas a população bacteriana. No entanto, a proporção a ser utilizada como bactericida deve ser superior a 50%, não havendo indícios de que esta concentração de etanol possa matar os fungos (DAO e DANTIGNY, 2011).

Segundo Melo *et al.* (2012), o etanol pode ser particularmente favorável aos processos de remoção de corantes por micro-organismos, pois este permite maior fluidez da

membrana celular, assim, os diversos compostos, incluso corantes, tem sua passagem facilitada pelo etanol.

Braúna *et al.* (2009) investigaram a operação de reatores anaeróbios em paralelo, com corantes azo e uma mistura de lodos, provenientes de reator de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB) de duas indústrias: papel e cervejaria. O etanol foi utilizado como cossustrato. A operação foi realizada em dois reatores anaeróbios de leito expandido mesofílicos (EGSB). A taxa máxima de descoloração alcançada de 89% mostrou que este cossustrato foi decisivo na redução da cor

Miranda *et al.* (2010), em um trabalho com *A. niger* AN 400 utilizado como inóculo de reator em bateladas sequenciais, utilizando 0,5 g/L de etanol como cossustrato, mostrou-se eficiente na remoção do corante vermelho do congo, com remoção média de 93%.

Gabriele *et al.* (2012), demonstraram a eficiência da utilização do etanol como cossustrato para remoção do vermelho do congo. Os autores alcançaram valores médios de remoção de corante de 93%, tendo alcançado um resultado bastante próximo aos estudos realizados com glicose e sacarose como cossustratos em situações semelhantes.

3. Descoloração do índigo carmim

Os tratamentos físico-químicos são os mais realizados para a descoloração do índigo. Dentre estes estão a descoloração fotocatalítica e eletroquímica e a bio sorção.

Um estudo experimental sobre a remoção de corante índigo carmim de soluções aquosas utilizando um reator agitado de banho de eletrocoagulação foi realizado por Secula *et al.* (2011) fazendo-se ensaios em sistema descontínuo equipado com eletrodos de aço. O controle do pH durante o processo de eletrocoagulação não foi benéfico no caso da remoção deste corante, porém a taxa de descoloração alcançou 99%.

Estudos com fotocátalise solar na remediação de corantes indigóides em tingimento de fios de algodão, (SAGGIORO *et al.*, 2012), sistema foto-Fenton ferroso mediado com oxalato (VEDRENNE *et al.*, 2012), também foram realizados com bons resultados de remoção de corante.

Khelifi *et al.* (2008), investigaram a biodegradabilidade do corante têxtil índigo por uma combinação de dois reatores aeróbios: reator de tanque agitado (RTA) e biorreator de filme fixo (BFF) que foram inoculados por um consórcio microbiano e aclimatados e operado de forma contínua. Este sistema apresentou alta remoção de DQO e eficiências de remoção de cor de 97,5% e 97,3%, respectivamente, obtidos com um tempo total de retenção hídrica de

4 dias.

A descoloração do corante índigo por diversas espécies de fungos tem sido muito estudada conforme é mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Descoloração realizada por fungos

Espécie Fúngica	Referência
<i>Aspergillus alliaceus</i> 121C	Khelifi <i>et al</i> , 2009
<i>Trametes versicolor</i>	Solis <i>et al</i> , 2012
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Ruíz-Balaguera, 2010
<i>Perenniporia tephopora</i>	Younes <i>et al</i> , 2007
<i>Aspergillus niger</i>	Silva, 2012

Fonte: Autor (2014).

Khelifi *et al.* (2009) avaliaram a habilidade da descoloração do corante índigo carmim pelo fungo *Aspergillus alliaceus* em meio sólido, sendo estudados os efeitos que diferentes fontes de carbono e nitrogênio podem exercer no crescimento do microrganismo e na descoloração. Os autores verificaram a relação que existe entre a atividade descolorativa e a quantidade de nutrientes no crescimento e produção de enzimas e que a suplementação elevou a taxa de descoloração, obtendo-se de 98% de remoção de cor.

Solis *et al.* (2012) estudaram a descoloração do índigo carmim utilizando enzimas imobilizadas da espécie *Trametes versicolor* com quitosana como material suporte. A quantidade de enzimas lacase e peroxidase produzidas foram suficientes para promover a descoloração de uma solução contendo o corante índigo carmim.

Silva (2012) descreveu a remoção do corante índigo carmim em efluente têxtil *in natura* com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger*, com e sem suplementação de nitrogênio. As taxas de descoloração obtidas foram 56% em média, e 83% em média, respectivamente sem e com a fonte extra de carbono.

Nesse contexto, as perspectivas em relação ao tratamento de efluentes coloridos por fungos são bastante positivas, comprovadas pelo crescente número de pesquisas, face o potencial destes fungos em biodegradação, redução de patogenicidade e remoção de compostos tóxicos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Água residuária

O efluente contendo o corante índigo carmim foi coletado semanalmente por um período de oito meses em uma indústria de fabricação e beneficiamento de tecidos situada na Região Metropolitana de Fortaleza-Ce. O ponto de realização das coletas foi o tanque de equalização à montante do tratamento biológico realizado pela indústria. O efluente foi coletado em frasco de polietileno de 5L, previamente descontaminado com ácido clorídrico 10% (v/v). Posteriormente à coleta, análises de DQO, Nitrato, Nitrito, Amônia e pH foram realizadas conforme APHA (2005). As análises descritas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), visando a caracterização do efluente.

O pH do efluente foi ajustado para 5, valor este, segundo El-Rahim *et al*, (2009), mais adequado para a remoção de cor pelo *A. niger*, devido ao metabolismo do fungo.

A fim de minimizar a ação tóxica do corante sobre os micro-organismos (ASGHER *et al.*, 2009), a água residuária *in natura* foi diluída, adicionando-se 3,6 L de água da torneira à 0,9 L do efluente bruto, totalizando 4,5 L de solução. Deste volume foram separados 0,5 L para análise de cor.

Foram ainda adicionados ao meio macronutrientes, e solução de Vishiniac, conforme mostrado nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12 - Composição da solução de Vishiniac

Composto	Concentração (mg/L)
H ₃ BO ₃	50
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
ZnCl ₂	50
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
CuCl ₂ .4H ₂ O	38
AlCl ₃ .H ₂ O	90
CoC ₁₂ .6H ₂ O	2000

Fonte: Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Tabela 13 - Concentração de macronutrientes acrescidos à solução

Fórmula	Nome	Concentração (g/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amônio	0,5
NaNO_3	Nitrato de Sódio	
KH_2PO_4	Fosfato dihidrogeno de potássio	0,2
MgSO_4	Sulfato de magnésio	0,25
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cálcio dihidratado	0,01
$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobre heptahidratado	0,08
H_2MoO_4	Ácido molibídico	0,05
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de manganês pentahidratado	0,05
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	Sulfato férrico	0,05
ZnSO_4	Sulfato de zinco	0,04

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

4.2 Inóculo e Imobilização

A espécie usada nesta pesquisa foi o *Aspergillus niger* AN 400, na forma de suspensão de esporos, na concentração de 2×10^6 esporos/mL, concentração esta escolhida por estar acima 10^3 esporos/mL, o que favorece o maior consumo de carboidrato e nitrogênio (RODRIGUES e MARINHO, 2012). A produção de esporos foi realizada a partir de cepa mantida à -4°C , a qual foi inoculada em oito placas de Petri esterilizadas, contendo 20 mL cada uma do meio de cultura Agar-Saboraud, previamente esterilizado em autoclave a 121°C , durante 20 minutos.

Após sete dias mantidas a temperatura de 28°C , as placas inoculadas com fungos apresentaram notável crescimento de esporos.

A remoção dos esporos aderidos às placas foi realizada com solução Tween 80 e com auxílio de alça de *Drigalsky*, sendo então, transferidos para frascos de armazenagem. A

contagem de esporos foi realizada na Câmara de Neubauer com auxílio de microscópio óptico no qual foi obtida a concentração de $7,95 \times 10^8$ esporos/mL.

Em seguida foi realizada a imobilização para confinamento físico das células no material suporte – cubos de espuma de poliuretano, com 1 cm de aresta, esterilizados e autoclavados previamente por 20 min a 121°C. Os suportes porosos como a espuma de poliuretano foram utilizados porque apresentam alta resistência mecânica, além de serem inertes (COVIZZI *et al*, 2007).

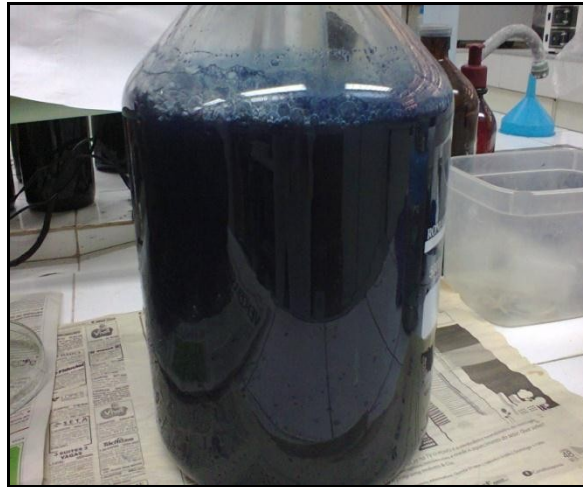
A espécie *A. niger* foi imobilizada em *erlenmeyers* de 250 mL contendo o meio de crescimento e solução de Vishiniac. Os *erlenmeyers* foram mantidos em mesa agitadora horizontal, sob agitação de 150 rpm e temperatura de $\pm 28^\circ\text{C}$, durante 72 h. Ao término de 24 h, o meio antigo foi substituído por um recém-preparado de mesma composição, permanecendo nesta condição por mais 72 h. Ao término desse tempo, os cubos de espuma de poliuretano contendo a biomassa imobilizada foram agrupados em redes de polietileno que foram posteriormente transferidas para o reator para início de operação.

4.3 Montagem e operação dos reatores

O reator empregado era cilíndrico, de vidro, com volume útil de 4 L, volume total de 5 L, com tampa rosqueável. O suprimento de oxigênio do meio foi fornecido por mini-compressores de ar difundidos por pedras porosas.

O reator era alimentado no início de cada semana com água residuária têxtil *in natura* diluída a 10%. Foram realizadas 26 coletas em um período de 8 meses de operação, cada coleta compreendia dois ciclos, contudo, as coletas nº 4, 14, 25 e 26 compreenderam apenas um ciclo cada. Assim, o número de ciclos delimitado foi de 48 ciclos, cada ciclo com um tempo total de 48 horas de duração. Na Figura 10 é mostrado o reator no início de cada ciclo operacional. O reator foi coberto com saco preto de polietileno, com a finalidade de se evitar a fotodegradação do corante pela ação da luz ambiente.

Figura 9 - Reator alimentado com água residuária têxtil no início dos ciclos operacionais



Fonte: Autor (2014).

O etanol foi adicionado ao meio, na concentração de 0,5 g/L, para funcionar como cossustrato.

Foram coletadas amostras do afluente e efluente em alíquotas que compreenderam apenas 10% do volume útil do reator por ciclo estudado.

4.4 Análises Físico-Químicas

O teor de matéria orgânica medida em termos de DQO (bruta e dissolvida) foi determinada conforme método colorimétrico seguindo a metodologia da APHA (2005), procedendo-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro.

O pH foi medido com pHmetro de bancada da marca QUIMIS.

As determinações da amônia, nitrito e nitrato foram realizadas também conforme APHA (2005), efetuando-se a leitura espectrofotométrica a 450 nm, 543 nm e 420 nm, respectivamente.

A determinação da concentração de corante ocorreu por método espectrofotométrico no comprimento de onda 610 nm. Estabeleceu-se a relação entre a absorbância e o equivalente em termos de concentração de corante e construiu-se a curva de calibração.

4.5 Análises microscópicas

O biofilme aderido à manta suporte foi removido com ajuda de pérolas de vidro e água destilada esterilizada a 121 °C a 1 atm. Posteriormente, foram feitas diluições de 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} , com o uso do meio seletivo de Martin para fungos, o qual foi preparado com 1000 mL de água destilada e os seguintes constituintes descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Nutrientes constituintes do meio Martin

Compostos	Concentração (g/L) / 1000mL de água
K ₂ HPO ₄	1
Peptona	5
KH ₂ PO ₄	5
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,5
Dextrose	10
extrato de levedura	0,5
rosa bengala	0,033
Ágar	18

Fonte: Autor (2014).

Em seguida, foi retirado 1 mL de cada diluição para adição em placas de Petri que continham 20 mL de meio Saboraud, sendo ao todo 9 placas - 3 placas para cada diluição - que foram mantidas em estufa a ± 30 °C por 7 dias, para verificação das colônias. Para o plaqueamento de bactérias utilizou-se o meio Nutriente-ágar, cuja composição está descrita na Tabela 15.

Tabela 15 - Componentes do Nutriente-ágar

Compostos	Massa (g)/ 1000mL de água
Bactoágar	15
Extrato de carne	2
Peptona	5
NaCl	8

Fonte: Autor (2014).

O antibiótico estreptomicina ($3\mu\text{g mL}^{-1}$) foi adicionado ao meio para evitar contaminação por bactérias.

Amostras das placas que receberam as diluições foram fixadas em lâminas com ágar, realizando-se, em seguida, a microscopia em microscópio óptico Acrom L1000, com aumento de até 1600 vezes a fim de identificar com base nas estruturas morfológicas os micro-organismos presentes no reator.

4.7 Ensaios de adsorção no material suporte

Foi utilizado para o ensaio um frasco de vidro de 4 L, ao qual foram adicionados 5 g de cubos de espuma de poliuretano, com aresta de 1 cm, previamente secos em estufa e água contendo o corante Índigo Carmim a uma concentração de 13,7 mg/L.

O ensaio foi realizado antes da inoculação dos fungos nos reatores de forma a evitar a interferência destes no processo.

A capacidade máxima de adsorção do corante na espuma de poliuretano, empregada como material suporte foi monitorada a partir da retirada de alíquotas do meio em um intervalo de 1 minuto e a partir daí de 2 em 2 minutos até se atingir 10 minutos, quando foi avaliado o tempo entre 10 e 15 minutos. A medida foi feita em termos de massa, dividindo-se a massa de corante pela massa de material suporte colocada no reator.

4.8 Ensaios de adsorção do corante na biomassa

Um cubo contendo biomassa imobilizada do *A. niger* foi retirado do reator e transferido para um *erlenmeyer* utilizando solução salina e pérolas de vidro. Foi promovida, em seguida uma agitação com o objetivo de remover a biomassa do cubo suporte Foi utilizado metanol como solvente para remover o corante que havia sido adsorvido. Uma alíquota de 10 mL foi retirada e transferida para tubos, juntamente com a biomassa e permaneceram em contato por 10 minutos, após esse tempo, foi adicionado mais 5 mL de solvente, homogeneizou-se a mistura e procedeu-se a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda 610 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da água residuária têxtil *in natura*

Na Tabela 16 estão apresentados os valores médios para cada variável do efluente analisado no decorrer dos ciclos estudados.

Tabela 16 - Variáveis consideradas durante as 22 coletas do efluente têxtil *in natura*

Parâmetros	Mínimo	Média	Máximo	Desvio Padrão (σ)
pH	7,54	11,97	12,6	0,53
DQO filtrada (mg/L)	1635,57	2188,44	4512,32	748,9
Amônia (mg/L)	12,55	40,76	72,96	19,45
Nitrito (mg/L)	0,04	2,43	7,84	6,27
Nitrato (mg/L)	2,06	2,91	5,66	1,05

Fonte: Autor (2014).

Houve grande variação dos parâmetros observados durante os ciclos de coleta do efluente, o que pode ser explicado pelo longo tempo em que foi realizada a pesquisa - período de 8 meses - onde houve grandes oscilações em termos de produção e/ou modificação de etapas no processamento.

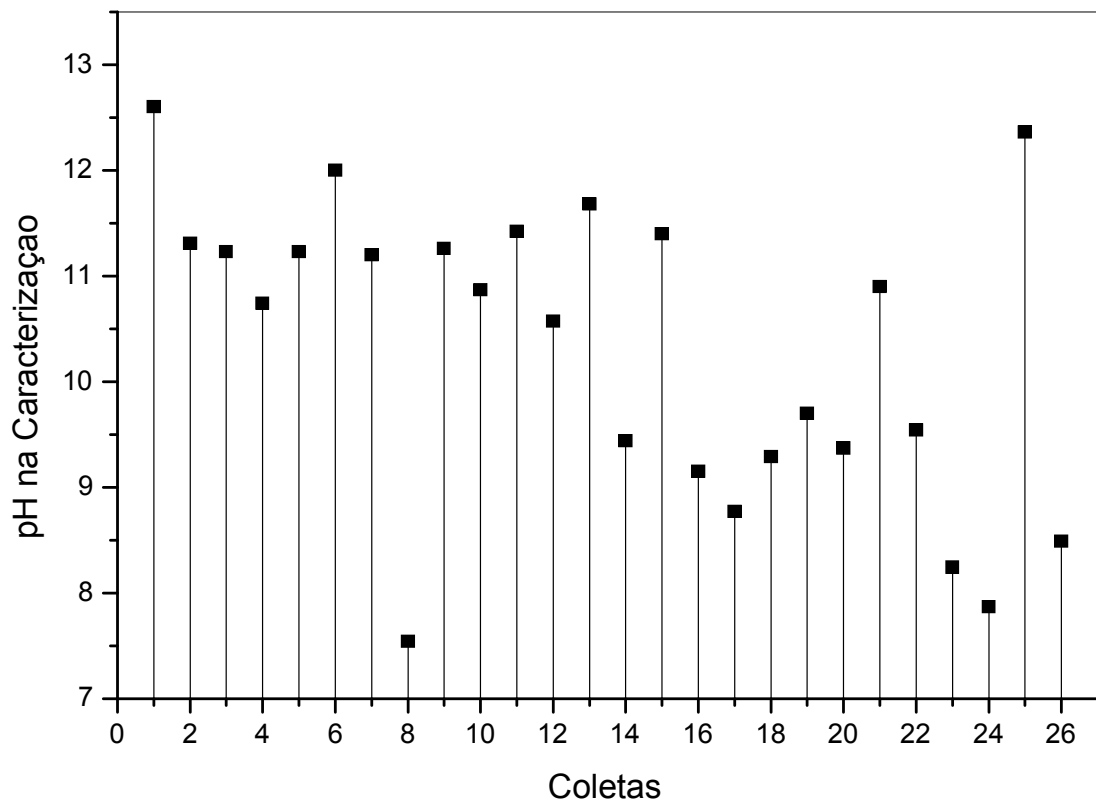
Segundo Freitas (2002) a caracterização dos despejos têxteis é um fator de difícil descrição, uma vez que a grande característica acerca deste tipo de efluente é sua descontinuidade e diversidade. O processo de beneficiamento é periódico, mas descontínuo, em termos de vazão e essa caracterização do efluente apenas define as ordens de grandeza das características dos efluentes, pois a composição do efluente é dependente do processo e do tipo de fibra processada.

Observou-se que o pH do efluente têxtil *in natura* variou entre 7,54 e 12,6, com valor médio de 10,9. A variação no valor do pH da água residuária têxtil se deveu,

provavelmente, aos diferentes processos fabris ocorridos na indústria, de modo que estes podem produzir efluentes mais básicos ou não. Silva (2012) relatou que o pH dos efluentes das indústrias têxteis possui a tendência em variar de muito alcalino a neutro no decorrer do processamento.

A variação do pH na caracterização do efluente têxtil *in natura* pode ser vista na Figura 11.

Figura 10 - Variação de pH na caracterização do efluente *in natura*



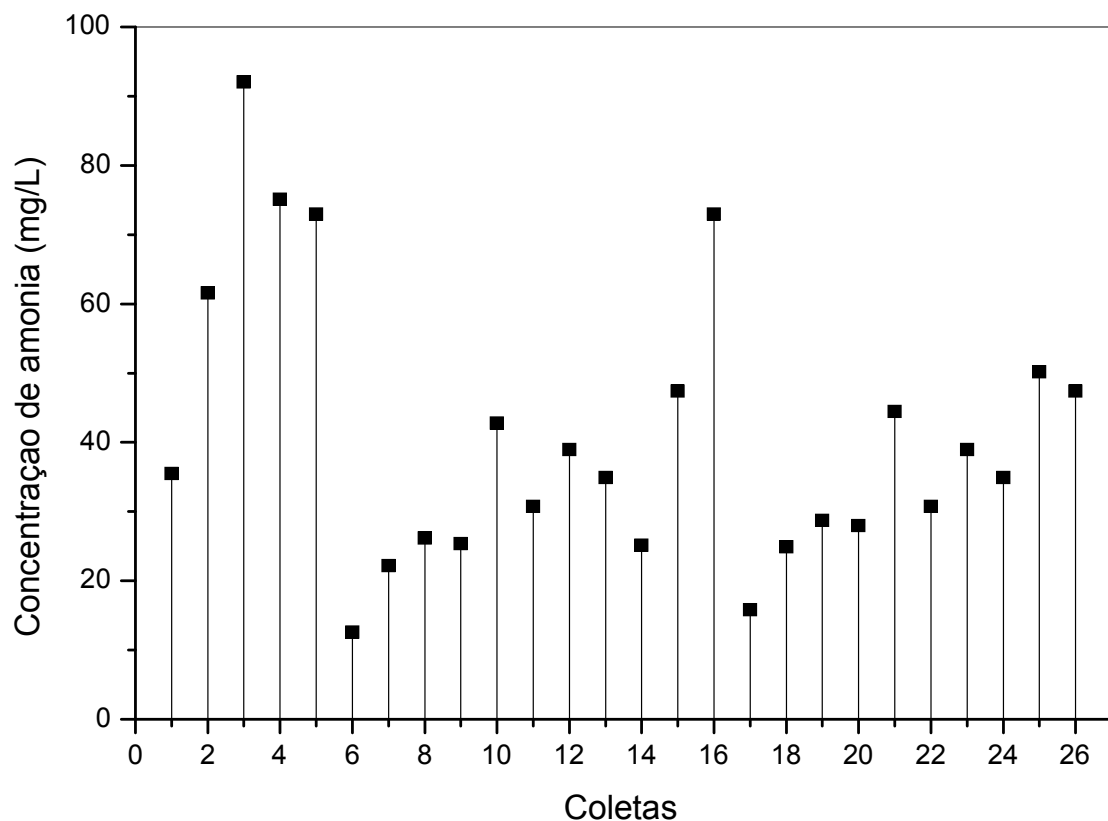
Fonte: Autor (2014).

De acordo com Freitas (2002), no processamento de fibras de algodão o pH dos despejos líquidos gerados no processo de tingimento pode variar de 6 a 12, os valores presentes nesta pesquisa, portanto, se encontram nesta margem.

Na maioria das vezes, os produtos auxiliares utilizados no processo de tingimento na indústria têxtil são formulações a base de tensoativos, que são constituídos de uma parte hidrófila e uma hidrófoba com a finalidade de reduzir a tensão superficial dos líquidos. A formulação destes normalmente baseia-se em uma base e demais tensoativos auxiliares (TWARDOKUS, 2004).

Para o nitrogênio amoniacal foi medida no efluente a concentração média de 40,76 mg/L, com valor máximo de 92,04 mg/L e mínimo de 12,55 mg/L. Esses valores são descritos na Figura 12.

Figura 11 - Variação de Amônia na caracterização do efluente *in natura*



Fonte: Autor (2014).

Segundo Freitas (2002) e Baêta (2012), o parâmetro médio de nitrogênio amoniacal de um efluente têxtil bruto pode variar de 20 a 30 mg/L.

Em cerca de 80% das coletas estudadas nesta pesquisa os valores se mantiveram dentro desta faixa, atingindo picos superiores a 50 mg/L em apenas 5 coletas.

O nitrogênio inorgânico pode ser encontrado nas formas não ionizada (NH_3) e ionizada (NH_4^+) e é fortemente dependente do pH. Para valores de pH menores ou iguais a 7, a forma ionizada, ou o íon amônio (NH_4^+), é predominante, para valores de pH na faixa de 8 a 9 a fração na forma não ionizada cresce acentuadamente (SANT'ANNA Jr. 2010).

Em fase aquosa, a amônia encontra-se em equilíbrio nestas duas formas, a iônica e a molecular gasosa exemplificada pela Equação 1.



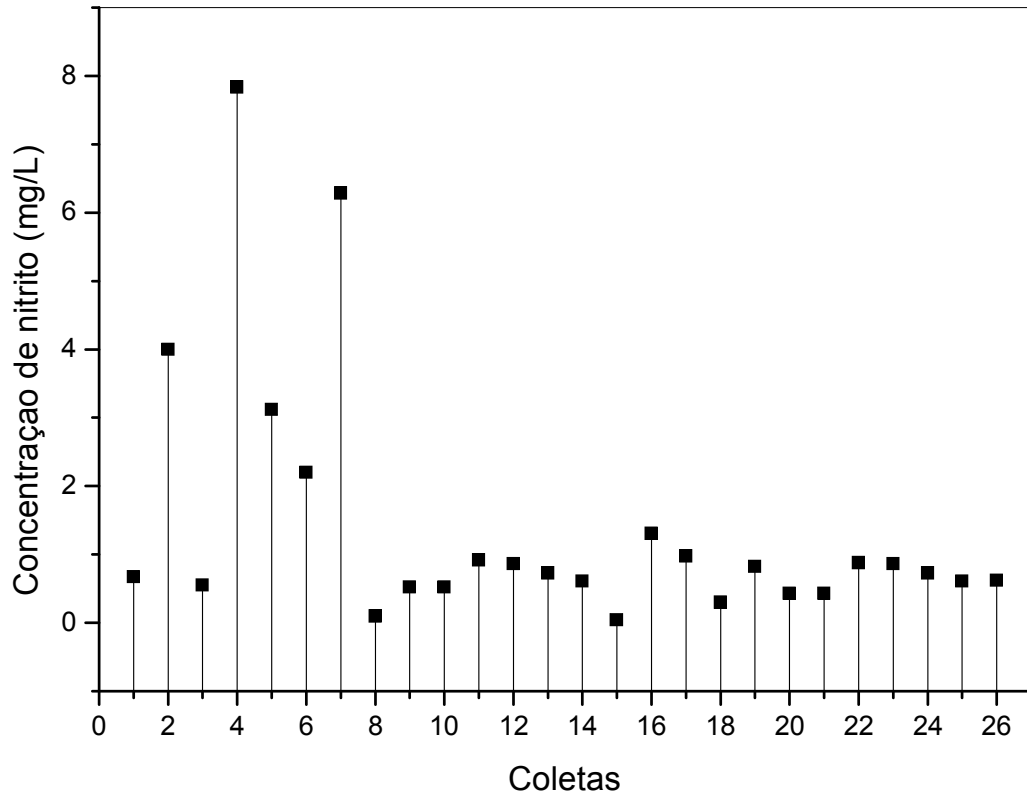
Dessa forma, considerando o valor médio de pH 10,9 de caracterização do efluente *in natura*, conclui-se que a forma de nitrogênio obtido da caracterização era a forma não ionizada (NH_3), que embora possa ser facilmente removida por se encontrar em fase gasosa, não é muito interessante em se tratando de efluentes. De acordo com Campos *et al.* (2010), esta forma é cerca de 100 vezes mais tóxica para a vida aquática do que a espécie ionizada.

Em um efluente têxtil quanto às suas características químicas inorgânicas, o nitrogênio em sua forma amoniacal indica contaminação recente, o nitrogênio em forma de nitrito (NO_2^-) indica a fase de desnitrificação e a concentração de nitrato (NO_3^-) indica o estágio máximo da nitrificação (GIORDANO, 2010).

Os valores de nitrito e nitrato também foram aferidos, obtendo-se valores médios respectivamente de 2,37 mg/L e 2,91 mg/L. Nas Figuras 13 e 14 estão descritos estes valores, respectivamente para nitrito e nitrato.

Os valores de nitrito variaram entre 0,1 mg/L e 31,2 mg/L na caracterização, respectivamente nas coletas 15 e 4. A média encontrada foi de 3,39 mg/L, apresentando homogeneidade a partir da coleta 8, com todos os valores subsequentes dentro de uma faixa bem estreita, entre 0,1 mg/L e 1 mg/L.

Figura 12 - Variação de Nitrito (NO_2^-) na caracterização do *efluente in natura*

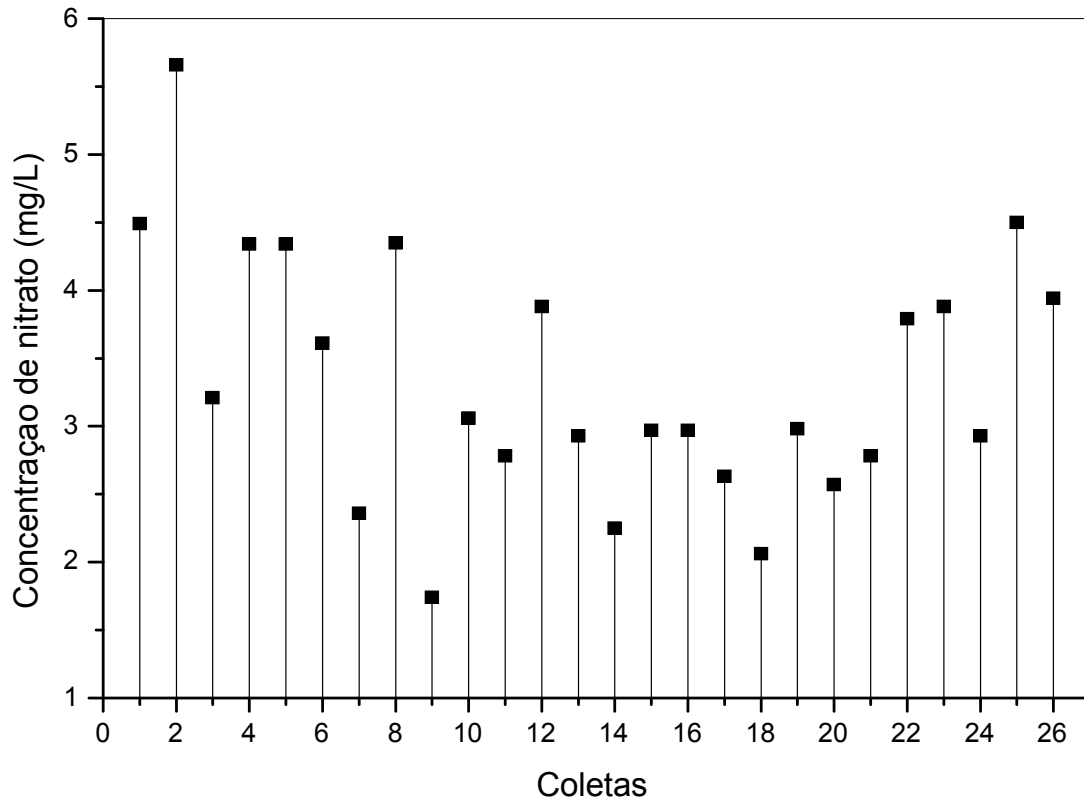


Fonte: Autor (2014).

Já para a variável nitrato, as oscilações foram ainda menores, com a concentração média encontrada no efluente de 3,35 mg/L, sendo que esses valores variaram entre 1,74 mg/L e 5,7 mg/L.

Nutrientes como nitrogênio devem ser removidos dos efluentes de modo a evitar seu lançamento em grandes quantidades nos corpos receptores, já que seu aporte excessivo promove o crescimento de microalgas e vegetais, causando diversos problemas, desde floração excessiva, liberação de toxinas, diminuição da lâmina líquida e acúmulo de lodo no leito destes corpos receptores (SANT'ANNA Jr., 2010).

Figura 13 - Variação de Nitrato (NO_3^-) na caracterização do efluente *in natura*



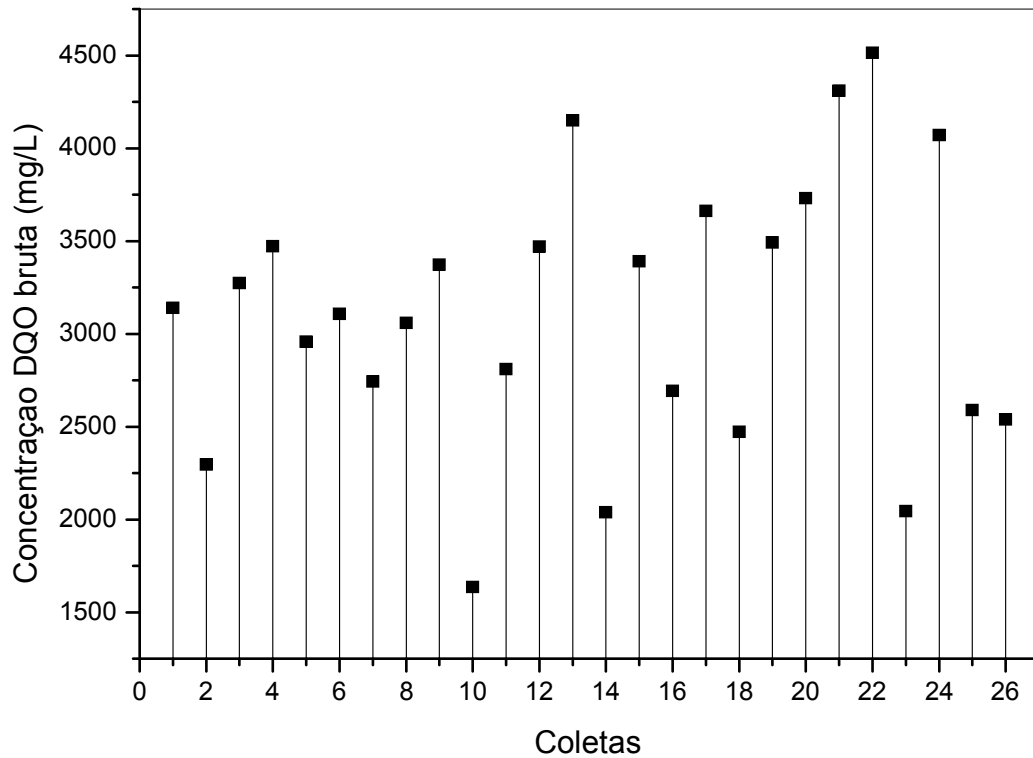
Fonte: Autor (2014).

Outro parâmetro analisado no decorrer dos ciclos e na caracterização do efluente *in natura* foi a demanda química de oxigênio (DQO).

O valor médio para a DQO analisada na caracterização do efluente foi 3.164,2 mg/L, tendo valor mínimo de 1651 mg/L e máximo de 4512 mg/L.

Na Figura 15 estão apresentados os valores de DQO da caracterização do efluente *in natura*.

Figura 14 - Valores de DQO bruta medidos na caracterização do efluente têxtil *in natura*



Fonte: Autor (2014).

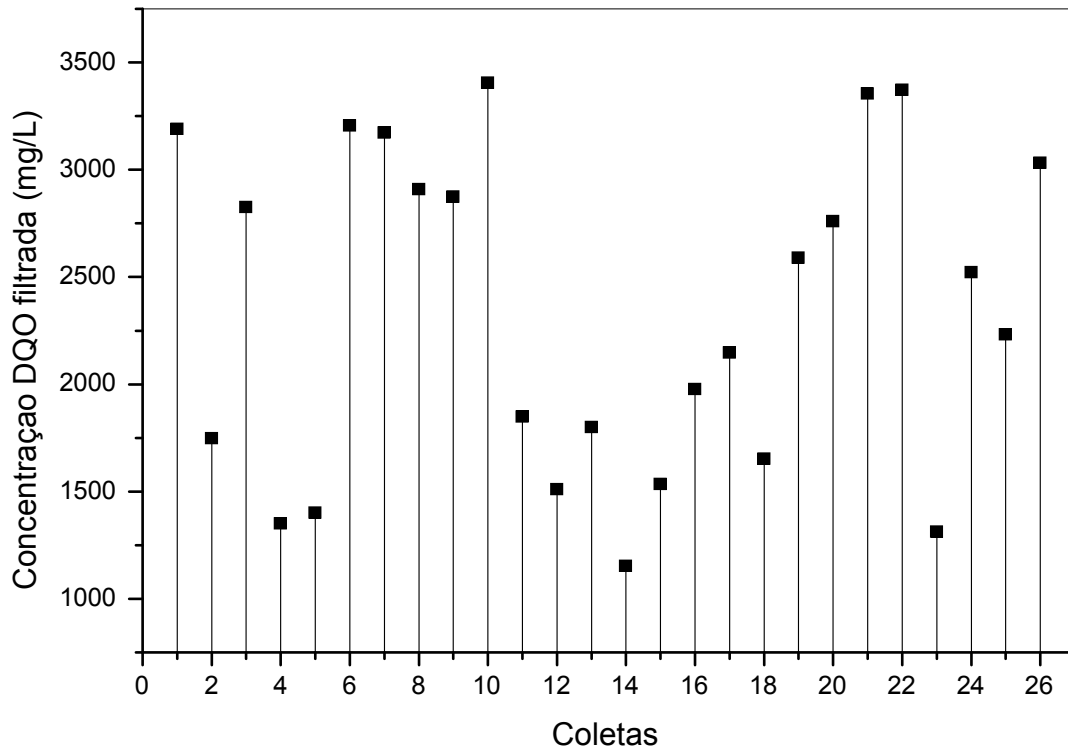
Conforme Freitas (2002), o valor médio de 1.000 mg/L é o valor característico de DQO de um efluente têxtil bruto.

Sant'anna Jr. (2010), explicou que o resultado da determinação da DQO pode ser alterado por substâncias presentes em sua forma reduzida como brometos, iodetos, sais ferroso, sulfetos e cloretos, estes últimos são bastante comuns em efluentes industriais.

Na Figura 16 estão descritos os valores da DQO filtrada na caracterização do efluente têxtil *in natura*.

Esses valores expressos em concentração (g/L) sofreram oscilações, desde 1153 mg/L na coleta 14 até 3404 mg/L na coleta nº 10. A média encontrada foi de 2357,7 mg/L.

Figura 15 – Valores de DQO filtrada medidos na caracterização do efluente têxtil *in natura*



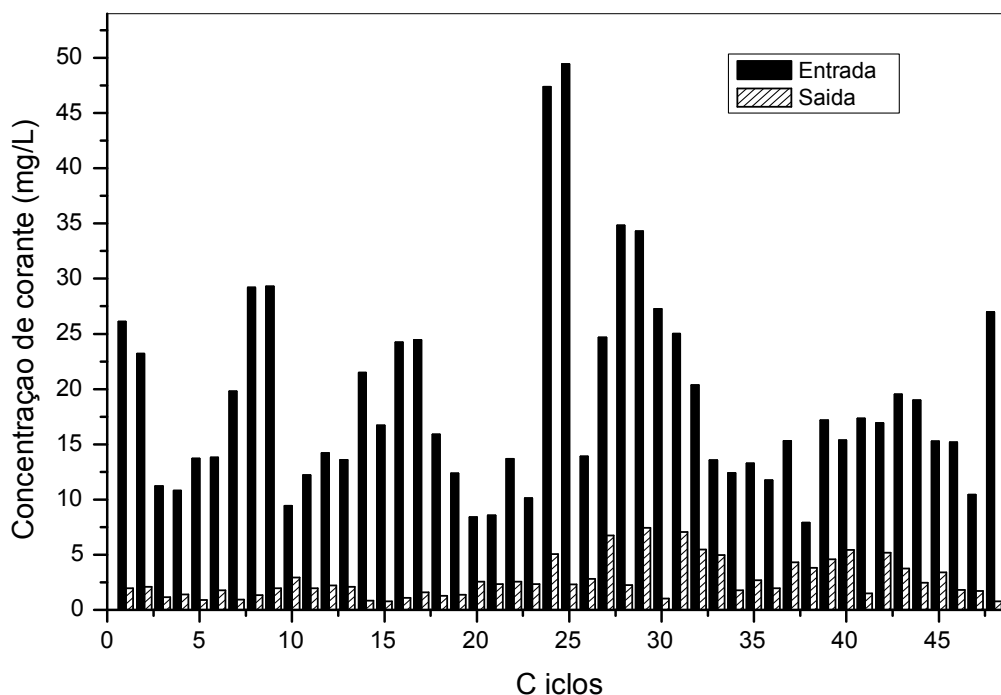
Fonte: Autor (2014).

O parâmetro cor foi avaliado somente após diluição do efluente, pois além de dificultar a leitura, segundo Hassemer (2006), no efluente sem diluição, observam-se altos valores de absorbância para o efluente na faixa do visível, portanto, esses valores podem diminuir em função do aumento das diluições.

5.2 Operação do reator em bateladas sequenciais

Na entrada do reator, houve variação em relação à concentração inicial de corante, o que pode ser explicado devido aos diversos processos ocorridos na tinturaria, especialmente, nos ciclos 24 e 25, quando a concentração inicial de índigo carmim alcançou valores próximos a 50 mg/L conforme é mostrado na Figura 17.

Figura 16 - Variação da concentração do corante indigo carmim (mg/L), na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400



Fonte: Autor (2014).

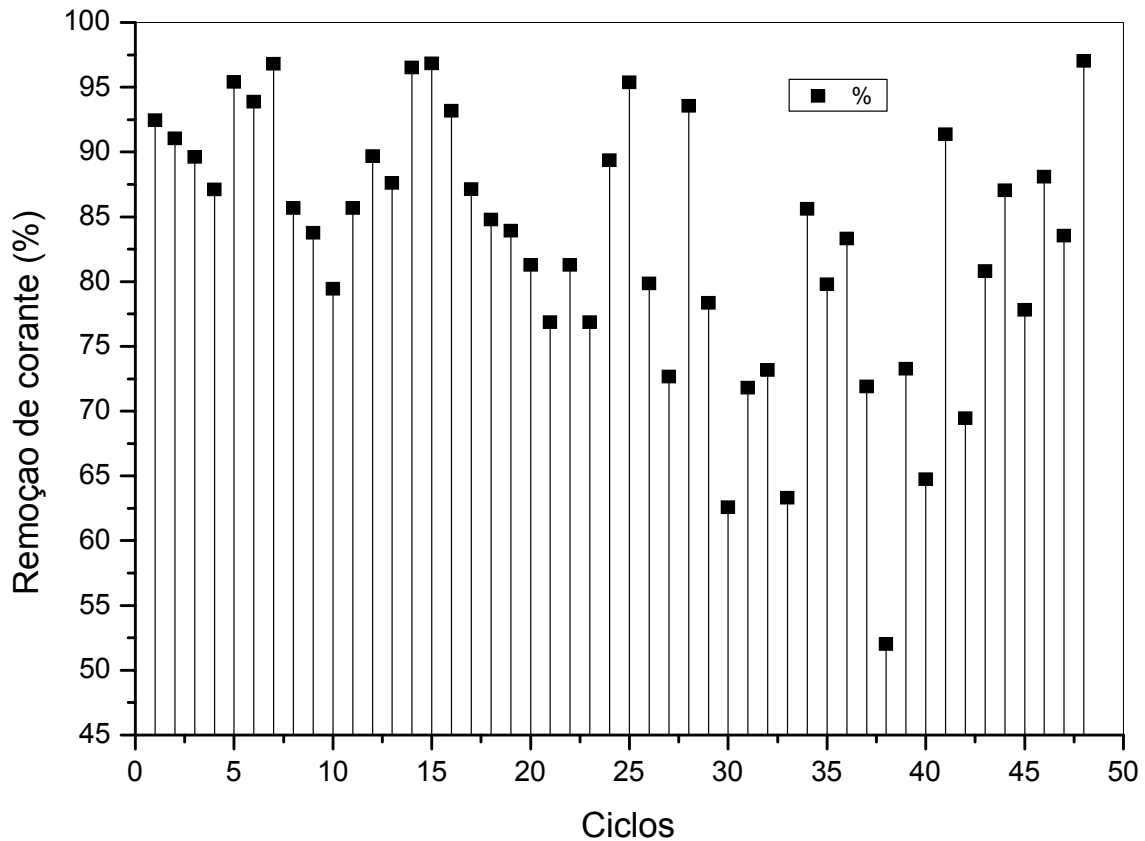
O valor médio da concentração de corante na entrada foi de 18,9 mg/L, com um mínimo de 7,9 mg/L, no ciclo C38, e máximo de 49,4 mg/L, no ciclo C25, demonstrando assim, grandes oscilações.

Após o tratamento os valores encontrados na saída do reator variaram entre 0,77 mg/L e 7,42 mg/L, com média de 2,7 mg/L.

Essas oscilações podem ser decorrentes dos mecanismos envolvidos durante a remoção de cor de efluentes por fungos, sendo a biodegradação e a biossorção os principais mecanismos envolvidos (KAUSHIK e MALIK, 2009). Sharari *et al.* (2013) explicaram que na fase inicial de tratamento os grupos cromóforos tendem a ficar adsorvidos no micélio, o que pode levar à diminuição acentuada da cor; em seguida, a produção de pigmento da interação de carboidratos e amina é responsável pelo ligeiro aumento da cor do efluente e, finalmente, a biodegradação, que é o principal processo que ocorre, quando a cor do efluente é reduzida devido à degradação dos grupos cromóforos e pigmentos.

Os valores de remoção em termos de percentual estão expressos na Figura 18.

Figura 17 - Remoção do corante Índigo carmim em termos percentuais, na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400



Fonte: Autor (2014).

Esses valores mostraram que a remoção do índigo carmim pelo *A. niger* foi muito eficiente, compreendendo valores entre 52%, no ciclo C38, com uma concentração inicial de 7,91 mg/L, e 97%, no ciclo C48, a uma concentração inicial de 27%, tendo-se registrado remoção média de 83%.

Os ciclos que apresentaram maior concentração inicial de corante, C1, C2, C5, C6, C7, C24, C25, C27, C28, C29, C30, C31 e C48, foram os que apresentaram maiores percentuais de descoloração, obtendo-se como percentual maior de remoção o valor de 97% no ciclo C48, mostrando, assim, que a maior concentração de corante não foi tóxica para o fungo.

Porém, apesar da boa média de 83% de remoção de corante encontrada, ainda não se percebeu estabilidade do reator quanto a esse parâmetro, dadas as oscilações observadas.

Asgher *et al.* (2009) conduziram uma pesquisa com o fungo *Coriolus versicolor* IBL-04 para tratamento de diferentes efluentes de indústrias têxteis do Paquistão utilizando tempo de incubação de 6 dias. O melhor resultado apresentado foi de 36,3% de remoção de cor do efluente. Os autores ressaltaram que ao se diminuir o tempo para 3 dias e adicionar amido, como fonte suplementar de carbono, esse percentual alcançou patamares de 84,4%, mostrando a necessidade do uso de cossubstrato para um bom desempenho do reator.

Na presente pesquisa, embora não se tenha estudado outros tempos reacionais, o período de 2 dias foi suficiente para alcançar percentual médio de remoção de 83%, bem próximo ao da pesquisa de Asgher *et al.* (2009), porém, com um tempo menor.

Por outro lado, a concentração inicial do corante também pode exercer influência sobre o processo. Pesquisas de El-Rahim *et al.* (2009) com o *A. niger* e o corante violeta direto indicaram que a concentração inicial do corante exerceu grande influência na adsorção do mesmo em superfície suporte, porém em concentrações inferiores a 50 mg/L, como é o caso da presente pesquisa, relação de moles iniciais de moléculas de corante para a área de superfície disponível é pequena, então, a fração adsorvida torna-se independente da concentração inicial.

Sharari *et al.* (2013) explicaram que na fase inicial de tratamento os grupos cromóforos tendem a ficar adsorvidos no micélio, o que pode levar à diminuição acentuada de cor, em seguida, a produção de pigmentos da interação de compostos de carboidratos e amina é responsável pelo ligeiro aumento de cor.

Na pesquisa de Sharari *et al.* (2013) o corante foi adicionado ao meio em concentrações de 100 mg/L a 1000 mg/L. Após essa adição a descoloração foi medida através de método espectrofotométrico em tempos diferentes. Após 96 h na concentração de 100 mg/L de corante a descoloração foi de 96% e ao aumentar para 1000 mg/L o percentual de descoloração foi reduzido para a metade, para 49,1% neste mesmo período de tempo. Os autores mostraram que ao se multiplicar a concentração da solução de corante por 10, tem-se uma redução em termos de descoloração de 50%.

No presente estudo, aparentemente, a adsorção do corante no material suporte foi pequena, o que pode ser evidenciado pelos resultados do ensaio de adsorção, conforme Tabela 16.

Tabela 16- Ensaio de adsorção no material suporte em intervalos de tempo determinados

Tempo(min)	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	(CeCo)(mg/L)	(Ce-Co) x V(mg)
0	29,6	-	-	
1	29,6	24,9	4,7	19
2	29,6	24,8	4,8	19
4	29,6	18,9	10,7	43
6	29,6	14,5	15,1	60
8	29,6	13,9	15,7	63
10	29,6	12,7	16,9	68
15	29,6	12,7	16,9	67
Σ				339

Fonte: Autor (2014).

C_0 : Concentração de corante na entrada do reator, no início do tempo reacional (mg/L)

C_e : Concentração de corante na saída do reator após tempo reacional (mg/L)

V: Volume

A massa total de corante adsorvida no suporte durante o ensaio foi de 339 mg, resultando em uma capacidade de adsorção de 7,4 mg de corante por grama de espuma de poliuretano. Calculando-se massa de corante removida durante os 48 ciclos de operação, verificou-se remoção de 1641 mg de índigo carmim, resultando em 36,5 g de corante removidos por grama de espuma, valor este superior à capacidade máxima de adsorção do material suporte empregado, que era de 7,4 mg/g de espuma.

Além disso, foram adsorvidos na biomassa fúngica 0,75 g de corante em 45 g biomassa, ou seja, 16,7 mg/g de biomassa, demonstrando que a adsorção de corante no material suporte foi bem menor do que a sua adsorção na biomassa, indicando a grande capacidade desta em adsorver o corante, o que ficou refletido na coloração azul intensa do biofilme.

Somando-se a massa de corante adsorvida no suporte e no micélio, a mesma foi de 24,1 mg, o que mostrou que, ainda assim, o que o principal mecanismo de descoloração do efluente foi a etapa biológica do processo, uma vez que a massa removida nesta condição foi estimada em quase 1,5 vezes o valor da massa de corante adsorvida no suporte e na biomassa.

Na Figura 19 pode ser observada a descoloração do efluente no reator após os ciclos reacionais, em comparação com a coloração apresentada pelo mesmo antes do tratamento, conforme visualizado na Figura 10.

Figura 18 - Reator com biomassa de *A. niger* imobilizada após operação de ciclo reacional de 48 h.



Fonte: Autor (2014).

A descoloração do efluente foi nítida e o conjunto do fungo associado ao suporte apresentou aspecto azulado.

Sharari *et al.* (2013) realizaram pesquisas com espuma de poliuretano e a espécie *Phanerochaete chrysosporium* também explicaram que o organismo imobilizado não cresce apenas na superfície do substrato, mas penetra profundamente em todos os espaços, demonstrando íntima associação com este.

Foi verificada média de eficiência de 83,7% de remoção de corante com percentuais de remoção acima de 95% nos ciclos C7, C9, C16, C17 e C25, tendo o seu

máximo de remoção no ciclo C48 com um percentual de 97%, com redução da concentração de corante para 0,77 mg/L.

Resultados parecidos, em termos de degradação do corante foram obtidos por Silva (2012) utilizando *A. niger* em reator em batelada sequencial, em ciclos com tempo reacional de 48 h para degradação do Índigo Carmim presente em água residuária *in natura* com glicose (3 g/L) como cossubstrato. A autora adicionou ao meio fonte extra de nitrogênio, alcançando eficiência média de remoção do corante de 83%, média semelhante à da presente pesquisa.

Porém, Anastasi *et al.* (2011) estudaram a descoloração e destoxificação de efluentes reais e efluentes simulados de uma tinturaria, tendo avaliado as concentrações dos corantes ácidos e corantes reativos utilizando o fungo da espécie *Bjerkandera adusta*, em tempos reacionais de 7 dias, tanto para os efluentes reais quanto para efluentes simulados. Os corantes utilizados para esta simulação foram os ácidos Azul 62, Vermelho 266, e Amarelo 49, os reativos Amarelo 145 e Azul 222. Os autores verificaram que este fungo suportou concentrações de corantes de até 5000 mg/L, tendo alcançado percentuais de descoloração acima de 96% para esta concentração, mostrando que o fator concentração inicial, foi irrelevante neste caso. Ao se comparar estes dados com os da presente pesquisa, notou-se que mesmo com um valor tão elevado de concentração inicial de corante, até 900 vezes maior que o desta pesquisa, os resultados se mostram próximos em termos de remoção de corante, porém em tempo reacional muito superior ao da presente pesquisa.

Sharari *et al.* (2013) conduziram um estudo com o fungo *Phanerochaete chrysosporium* imobilizado em espuma de poliuretano para tratar a cor de um efluente de indústria de papel em reatores em batelada, alcançando um valor médio de eficiência de descoloração de 83%, valor este semelhante ao encontrado nesta pesquisa. Convém citar que a concentração inicial nas pesquisas de Sharari *et al.* (2013) foi de 500 mg/L, considerada alta ao se comparar com a presente pesquisa e o tempo reacional de 7 dias, destacando-se que o máximo de descoloração do meio foi observado entre 1 e 3 dias, ou seja, estas pesquisas sugerem que um tempo reacional maior é requerido para altas concentrações, o que não parece interessante do ponto de vista prático.

Desta forma, mesmo a altas concentrações a descoloração aconteceu, porém, um tempo reacional de 48 h como na presente pesquisa parece ser suficiente para que se obtenha resultados satisfatórios.

Nas pesquisas de El-Rahim *et al.* (2009), conduzidas em um fermentador utilizando o corante violeta direto em uma concentração inicial de 500 mg/L, também

considerada elevada, e o fungo *A. niger*. Os pesquisadores avaliaram vários parâmetros, dentre estes a eficiência de remoção do corante, em intervalos de tempo de 24 h, 48 h e 72 h, a diferentes valores de pH. Observando estes intervalos a pH 5, que foi o pH adotado na presente pesquisa, observou-se que o maior percentual de remoção de corante (88,4%) alcançado nesta pesquisa foi no tempo reacional 72 h. É importante destacar que para todos os valores de pH testados – entre 2 e 11 – os maiores percentuais de descoloração ocorreram a um tempo maior, o que provavelmente aconteceu devido à estrutura do próprio corante, bem mais complexa que a estrutura do índigo carmim.

Ali e Mohamedy, (2012) utilizaram seis fungos isoladamente, entre eles o *A. niger* para descoloração de um efluente sintético contendo corantes ácidos e reativos em concentrações próximas às encontradas na presente pesquisa, variando de 20 a 100 mg/L. Ressalte-se que nenhum cossubstrato foi utilizado. O *A. niger* alcançou percentuais de descoloração em função do período de incubação, sendo o maior percentual de remoção de corante de 74,4% para a concentração de 40 mg/L, visualizado no maior período de incubação, de 9 dias. Este longo período requerido para degradação possivelmente foi devido a falta de cossubstrato, o que deve ter comprometido o crescimento da biomassa fúngica, que somente alcançou o seu máximo após 9 dias de incubação, o que afetando diretamente o processo de descoloração realizado pelos autores.

Contudo, Ali e Mohamedy, (2012) corroboram com a informação constante na presente pesquisa que apresenta maior percentual de remoção em concentrações iniciais próximas às encontradas pelos pesquisadores, reforçando a afirmação de que a baixas concentrações iniciais a remoção de cor é mais eficiente.

Apesar disso, os valores em percentual encontrados pelos autores além de serem inferiores à média encontrada na presente pesquisa – 83% em tempos de 48 h - requerem um tempo reacional bem menor do que o dos autores, que foi de nove dias.

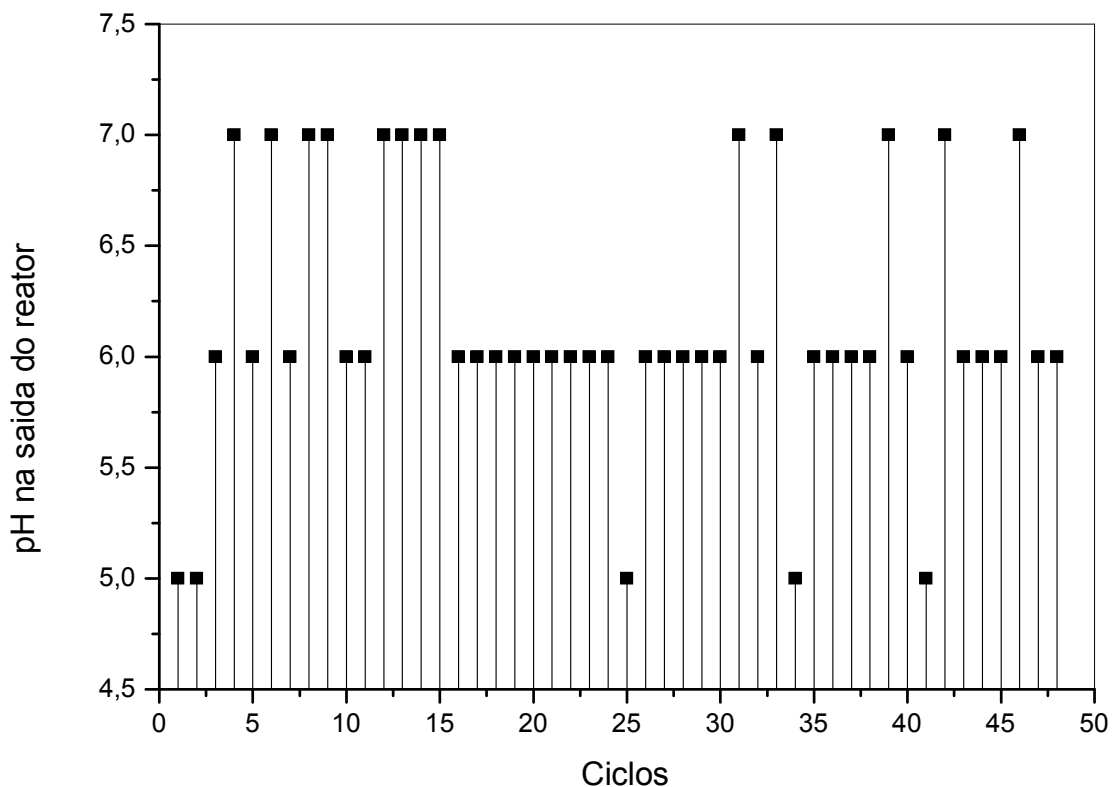
O pH também foi avaliado, porque segundo Sulak e Yatmaz, (2012), este parâmetro exerce grande influência no processo de biossorção. A correção do pH fez-se necessária, já que, segundo Rodrigues e Marinho (2012), apesar dos fungos serem bastante tolerantes, o pH ótimo para a maioria das espécies situa-se em torno de 5,6.

O pH inicial do meio exerce grande influência sobre a remoção de corantes e outros poluentes, sendo muito importante para o crescimento dos fungos (ALI e MOHAMED, 2012) e no processo de biossorção (SULAK e YATMAZ, 2012). Além disso, o pH inicial influencia a adsorção do poluente em uma superfície do adsorvente, bem como no grau de

ionização do corante presente na solução e na dissociação de grupos funcionais sobre seus sítios ativos (BULUT *et al.*, 2008).

Verificou-se que, após a correção do pH para 5, desta pesquisa, houve no final de cada ciclo operacional pequenas oscilações, registrando-se valor mínimo de 5,02 e máximo de 7,01 (Figura 22).

Figura 22- Variação do pH no final dos ciclos reacionais, na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400



Fonte: Autor (2014).

Vários estudos de descoloração já foram conduzidos tendo-se especial atenção ao pH do meio, Yesilada *et al.* (2003), El-Rahim *et al.* (2009), Swamy e Ramsay (1999), Asgher *et al.* (2009), e a tentativa de otimização deste parâmetro para cada espécie fúngica.

El-Rahim *et al.* (2009) demonstraram em um estudo com descoloração do corante direto violeta por espécies de fungos marinhos que uma melhor remoção deste poluente foi

observada em pH inicial baixo, em torno de 2. Observou-se também que o tempo de reação foi relevante, já que a degradação atingiu melhores resultados nos tempos de 24 a 72 horas.

Em grande parte das fontes pesquisadas, o pH final do meio tendeu a diminuir em decorrência da produção de ácidos orgânicos, conforme visto em El-Rahim *et al.* (2009), porém, na presente pesquisa o pH do meio em todos os ciclos reacionais registro-se um pequeno aumento, atingindo patamares de meio neutro (7,01) no C14.

Freitas *et al.* (2009), ao utilizarem fungos basidiomicetos e zigomicetos para redução de cor em efluentes de indústria de papel, em reator em bateladas, observaram que houve uma aumento no pH, após 10 dias de estudos, assim como na presente pesquisa, alcançando valores maiores que 7. A conclusão proposta foi que produtos metabólitos complexos produzidos pelos fungos teriam colaborado para esse aumento no pH.

Freitas *et al.* (2009) também sugeriram que estes subprodutos são dependentes dos substratos usados pelos fungos, que por sua vez influenciam o pH do ambiente extracelular.

Na presente pesquisa o aumento do pH possivelmente foi decorrente da produção de metabólitos oriundos da oxidação do etanol, que é o cossubstrato de fácil assimilação pelos fungos ou pela própria degradação do corante.

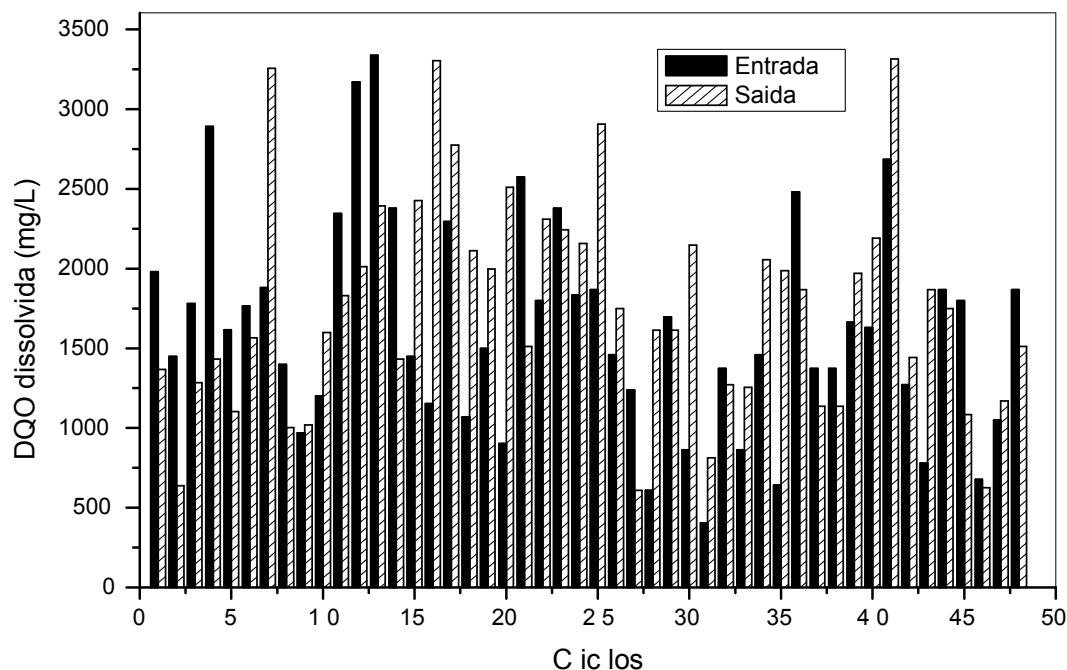
Segundo Sulak e Yatmaz (2012), quando ocorre dissolução de soluções coloridas são liberados ânions ou cátions da solução, o que pode ter também contribuído para esse aumento de pH.

Quanto à concentração de matéria orgânica dissolvida esta foi mensurada em termos de demanda química de oxigênio (DQO), e seus valores estão apresentados na Figura 22.

A concentração de DQO dissolvida na entrada variou entre 456,1 mg/L e 3073,4 mg/L, obtendo-se média de 1737,5 mg/L. Os valores de saída foram ainda mais oscilatórios, com mínimo de 78,9 mg, no ciclo C18, e 2630 mg/L, no ciclo C45. A média encontrada dos ciclos estudados foi de 993,2 mg/L.

Durante os 48 ciclos ainda ocorreu acúmulo de matéria orgânica no meio, identificada pelo aumento do valor de DQO no efluente final em 23 destes ciclos.

Figura 19 - Variação da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, no início e final dos ciclos operacionais, na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400



Fonte: Autor (2014).

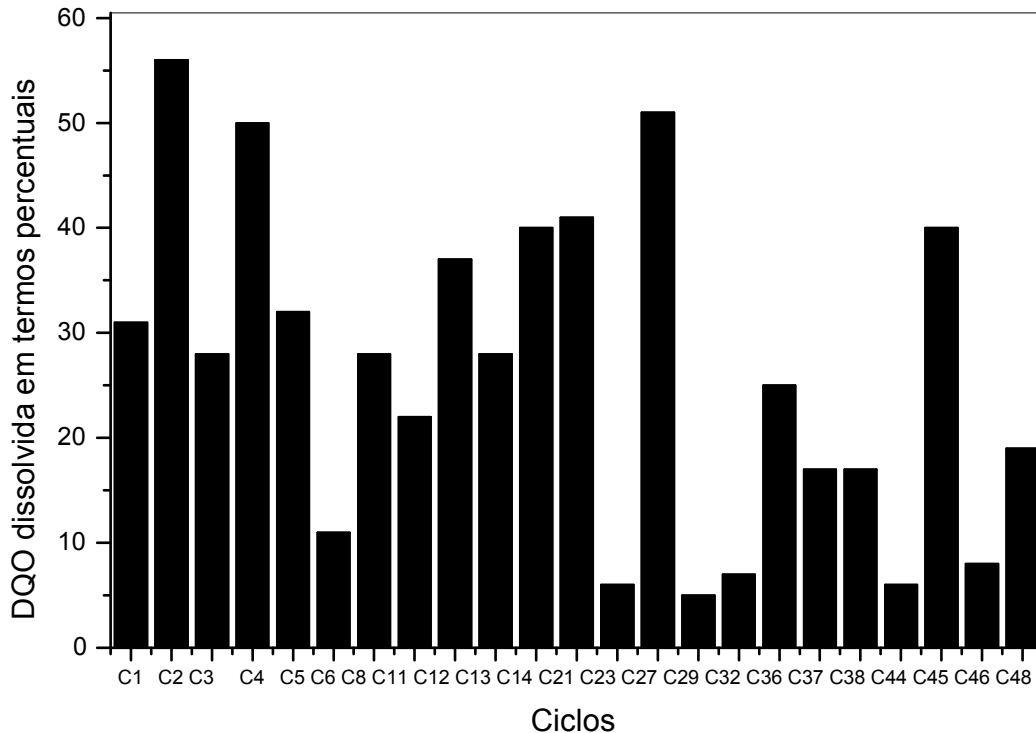
Na Figura 21 estão apresentados os valores de remoção de DQO em termos de eficiência (%).

O maior valor encontrado em percentual de remoção foi de 56%, alcançando a concentração final de 638 mg/L no ciclo 2, valores estes ainda muito inferiores aos comumente encontrados na literatura para pesquisas similares.

Ma *et al.* (2014) ao estudarem sobre a descoloração e detoxificação de corantes azo em um efluente sintético utilizando o fungo *Ganoderma* sp. verificaram que em seu experimento os valores de DQO sempre decrescem ao longo do processo descolorativo, alcançando concentrações em torno de 50% dos valores iniciais, após 8 dias de processo.

No presente estudo, o que se verificou foi que em muitos ciclos a remoção de DQO não acompanhou a descoloração do efluente, a primeira, algumas vezes teve seus percentuais aumentados, por exemplo, nos ciclos C16, C20, C25 e C40.

Figura 20 - Remoção de DQO dissolvida em termos percentuais, na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400.



Fonte: Autor (2014).

Segundo Garcia (2006), quando a redução de matéria orgânica em termos de DQO não é muito elevada em comparação com as remoções de corante, possivelmente a molécula do corante foi fragmentada, porém, em solução devem existir muitos intermediários orgânicos que são responsáveis pela DQO remanescente.

A eficiência reduzida de remoção de matéria orgânica é indicativo de que possivelmente houve metabolização dos subprodutos decorrentes da oxidação do cossustrato e da contribuição de intermediários do corante (SILVA, 2012).

Anastasi *et al.* (2011) trabalharam com *B. adusta* para tratar efluentes têxteis reais e simulados com adição de glicose em diferentes concentrações. Os autores observaram valores de DQO nos efluentes entre 26 e 180 mg/L, destacando-se que o valor limite permitido é de cerca de 160 mg/L para a legislação do seu país, Itália.

No estado do Ceará, o limite permitido para o lançamento de efluentes industriais, em relação à DQO, segundo a SEMACE (2002) é de 200 mg/L. Em apenas um

dos ciclos estudados (C18) na presente pesquisa esse valor foi inferior ao limite tolerado, de 78,9 mg/L tornando, assim, este efluente na maioria dos ciclos fora dos padrões para o órgão fiscalizador. Destaca-se que o valor médio encontrado para a DQO dissolvida foi 993,2 mg/L, valor muito superior ao permitido pela legislação. De acordo com o CONAMA 430/2011, a referência à DQO não é feita, a demanda de oxigênio é medida em termos de demanda biológica de oxigênio (DBO), que não foi avaliada no presente trabalho, portanto, não se tem como averiguar em relação ao CONAMA.

Similarmente à presente pesquisa, Prigione *et al.* (2008) pesquisaram a descoloração e detoxificação de efluentes por absorção fúngica com três espécies de fungos – *Cunninghamella elegans*, *Rhizopus stolonifer* e *Rhizomucor pusillus* - isoladamente e encontraram significantes reduções de matéria orgânica em quase todos os casos, porém em alguns casos houve incremento desta após o tratamento, o que foi explicado pela preferência de absorção de corante pela biomassa do fungo em detrimento de outras moléculas orgânicas presentes no efluente, ou mesmo a liberação de biomassa no decurso da operação do reator.

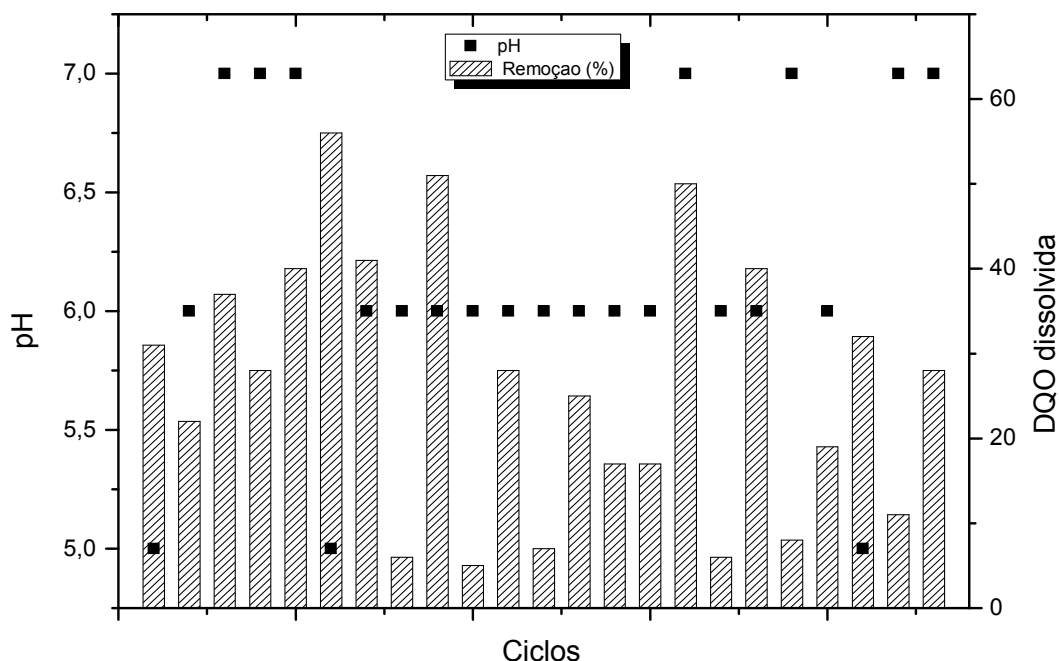
Em todos os ciclos estudados os valores de DQO obtidos após este processo ficaram acima dos permitidos na legislação italiana (PRIGIONE *et al.*, 2008).

Conforme já mencionado, a descoloração aconteceu em todos os ciclos com percentuais considerados bons – torno de 83% - mas a remoção de matéria orgânica aconteceu de forma pouco eficiente, o que pode também ser explicado por ter havido provavelmente a remoção do grupo cromóforo do corante, mas não a de outros componentes da estrutura molecular dele.

Ao se relacionar a remoção de DQO dissolvida em termos de percentual com o pH final do efluente tem-se os resultados apresentados na Figura 22.

Os valores em percentual de DQO removida encontrados no final dos ciclos reacionais, após o tratamento efetuado com o *A. niger* mostram que a valores próximos ao pH ótimo para o metabolismo do fungo, pH 5, a remoção não foi tão satisfatória, quando observada a homogeneidade do processo, atingindo valores entre 24%, no ciclo C17 e 94% no ciclo C18. Estes valores, dessa forma, não são capazes de evidenciar constância de remoção de DQO para este processo. Houve também ciclos em que a DQO aumentou, pontos como ciclos C2, C21, C28 e C45. Nestes pontos, o valor do pH se encontrava superior ao valor ótimo para o fungo.

Figura 21 – Remoção de DQO em percentual e pH do meio no efluente no final da operação do reator em bateladas sequenciais



Fonte: Autor (2014).

El-Rahim *et al.* (2009), realizaram pesquisa em que avaliaram o efeito do pH no potencial de biorremediação do *Aspergillus niger* na remoção de corante violeta direto em um fermentador. Ao compararem a concentração inicial de DQO e a concentração ao final dos experimentos perceberam que para todos os valores de pH avaliados – de 2 a 10 – obtiveram bons percentuais de remoção, entre 76% e 91%, exceto em pH 11, onde esta redução alcançou patamares de apenas 24%, mostrando o quanto o pH e a remoção de DQO estão relacionados.

Porém, é importante ressaltar que se comparado ao presente estudo e considerando o tempo de amostragem similar a ele, de 48 h, El-Rahim *et al.* (2009) obtiveram os melhores resultados em termos de descoloração em pH 2 e pH 8 que não são exatamente os mais indicados para o *A. niger*, o que mostra que pelo menos, neste caso, o pH 5 considerado ótimo para o *A. niger* parece não exercer tanta influência.

Contudo, na presente pesquisa a variação de pH não foi tão grande, ou seja, observou-se que o pH se manteve por volta da faixa ótima para o fungo. Sob estas condições, a remoção de corante foi satisfatória em todos os ciclos. Possivelmente houve assimilação do

corante como fonte de carbono para o fungo para a construção de sua biomassa, sendo que, de alguma forma esta deve ter se desprendido em algum momento do suporte, o que deve ter contribuído para o incremento de DQO em alguns ciclos da pesquisa.

Essa descoloração sem boa remoção de matéria orgânica dissolvida também pode ser explicada por ter havido, provavelmente, a remoção do grupo cromóforo do corante, mas não a de outros componentes da estrutura molecular deste. Sharari *et al.* (2013), explicam que independentemente dos métodos de biodegradação alguns recalcitrantes precisam de mais tempo para degradação, o que também pode ter acontecido com alguns componentes presentes nas moléculas do Índigo carmim ou mesmo outras moléculas persistentes presentes no efluente. O tempo de 48 h dos ciclos acompanhados na presente pesquisa podem ter sido insuficientes para que houvesse essa metabolização mais efetiva de certos compostos mais complexos.

Andrade (2013) executou experimentos com corante azo vermelho do congo e *Phanerochaete chrysosporium* em ciclos de 48 horas, em duas etapas: a etapa I utilizou o reator em batelada sequencial e a etapa II operando reatores em série em regime de batelada, variando-se a concentração de glicose em ambas etapas. Em relação à matéria orgânica dissolvida em termos de DQO os percentuais alcançados foram de 56% e 76% respectivamente na Etapa I e Etapa II, com grandes oscilações. Semelhante a presente pesquisa, os percentuais oscilaram muito. Andrade (2013) atribuiu em sua pesquisa uma baixa redução de DQO à formação de subprodutos de degradação do corante no meio que não são facilmente removidos e também ao desprendimento da biomassa.

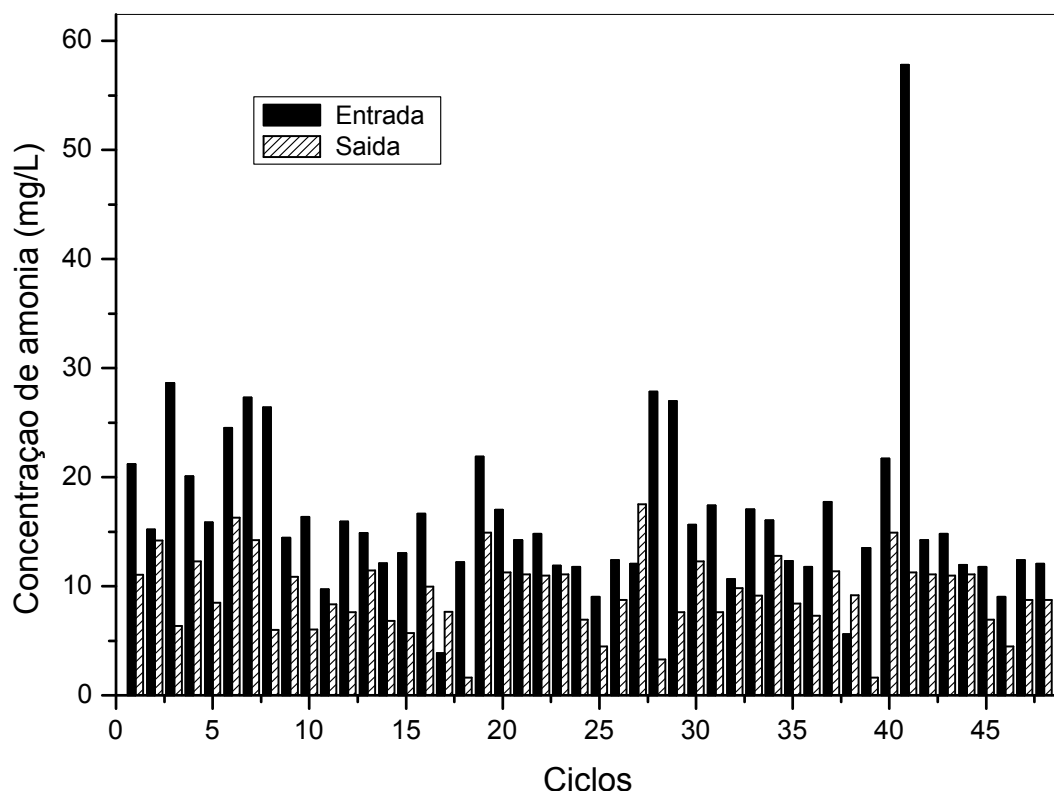
Nas pesquisas de Sharari *et al.* (2013), com *Phanerochaete chrysosporium* imobilizado em espumas de poliuretano conduzidos em batelada para o tratamento de um efluente de indústrias de papel, as concentrações de DQO iniciais em torno de 4200 mg/L foram reduzidas a 68% após 3 dias de tratamento, 96% após 5 dias e 98% após 7 dias, mostrando que aumento no tempo de tratamento e exposição do efluente ao fungo, pareceram trabalhar favoravelmente para o sucesso do processo.

Uma das etapas mais importantes do tratamento biológico de efluentes incide na remoção e na biodegradação de poluentes orgânicos presentes da fase aquosa, além da remoção de outros nutrientes não menos relevantes como nitrogênio amoniacal, nitratos e nitritos (SANT'ANNA Jr., 2010).

Nesta pesquisa os valores de nitrogênio em termos de amônia são mostrados na Figura 23 comparando-se a entrada e a saída dos reatores. A Figura 24 expressa a remoção em

percentual valores de amônia em mg/L na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

Figura 22 – Variação da concentração de amônia, no início e final dos ciclos operacionais, na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

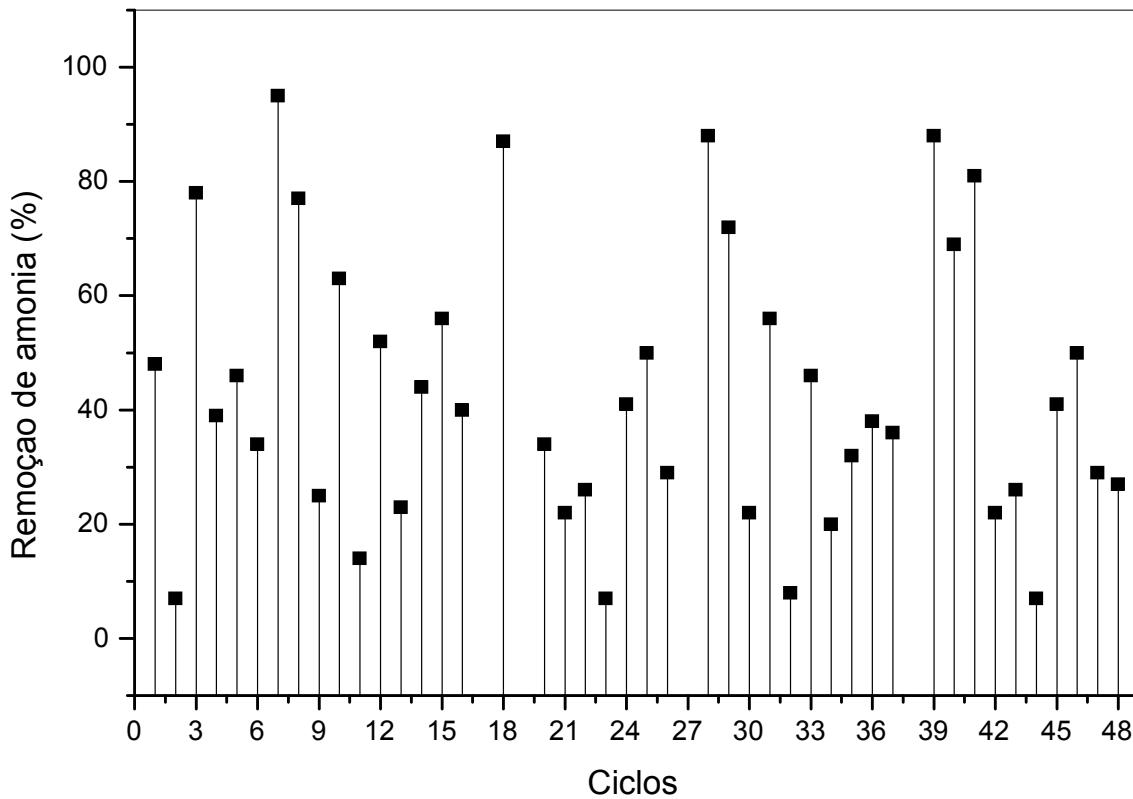


Fonte: Autor (2014).

Os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 2005, para amônia não ionizável, são no máximo de 20 mg/L para qualquer fonte poluidora. Em todos os ciclos, a concentração de amônia na saída do efluente ficou abaixo deste valor, tendo o seu valor mínimo de 1,61 mg/L (C39) e máximo de 17,50 mg/L (C27), com valor médio de 9,38 mg/L.

Quanto à Portaria SEMACE nº 154/02, o valor máximo permitido para indústrias dotadas de Sistema Público de Esgoto provido de estação de tratamento é de 50,0 mg/L, desta forma, em todos os ciclos, houve obediência a esse parâmetro.

Figura 23 - Remoção de amônia em termos percentuais, na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.



Fonte: Autor (2014).

Houve redução de amônia na maioria dos ciclos reacionais, exceto C17, C27 e C38, os valores médios de remoção foram de 34,07%, alcançando valor máximo de 88% em C39.

O nitrogênio pode ser encontrado nos corpos receptores nos efluentes em suas formas ionizadas (NH_4^+) e não ionizada, NH_3 , ambas as formas são tóxicas para a vida aquática, em especial a forma não ionizada. O nitrogênio amoniacal será oxidado nos corpos receptores por bactérias nitrificantes, causando diminuição do oxigênio dissolvido (SANT'ANNA *et al.*, 2010).

Em um trabalho sobre redução da concentração de amônia em efluente de refinaria de petróleo, Coneglian *et al.* (2002), empregou reatores em fluxo contínuo com biomassa imobilizada e suspensa e adição de glicose e melaço para culturas bacterianas em constante aeração e tempo de detenção hídrica (TDH) de 17,4 h a pH 6. A redução de

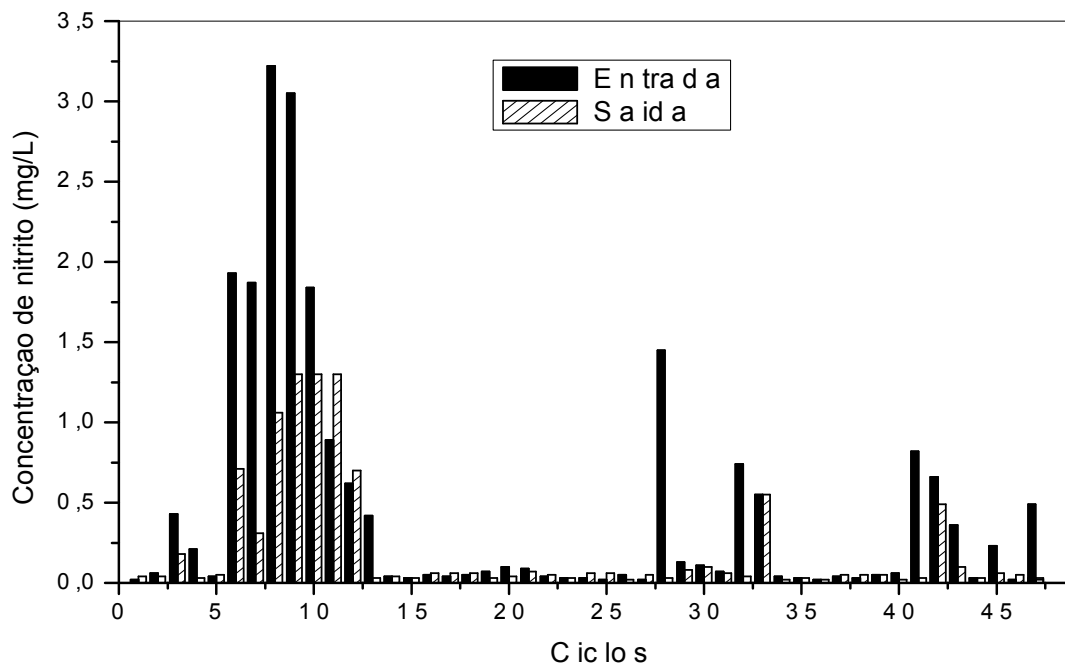
concentração de amônia foi de 44%, segundo Coneglian *et al.* (2002) equivalia a 0,35 mg/L no efluente final. Porém, observou-se que esta remoção caiu bruscamente, sendo necessária adição de mais melaço, que se mostrou uma fonte de carbono facilmente assimilável para a manutenção destes patamares.

Mesmo que na presente pesquisa a concentração média de amônia no efluente final (9,38 mg/L) tenha ficado muito acima dos valores da pesquisa de Coneglian *et al.* (2002), os valores médios de remoção encontrados foram próximos.

Considerando que a concentração de amônia superior a 50,0 mg/L não é permitida pela SEMACE (2002), apenas em 25 ciclos este efluente estaria de acordo com os padrões de lançamento impostos por esta legislação.

Em relação à remoção de nitrito, os valores podem ser vistos nas Figuras 25 e 26.

Figura 24 – Variação da concentração de nitrito, no início e final dos ciclos operacionais, na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400



Fonte: Autor (2014).

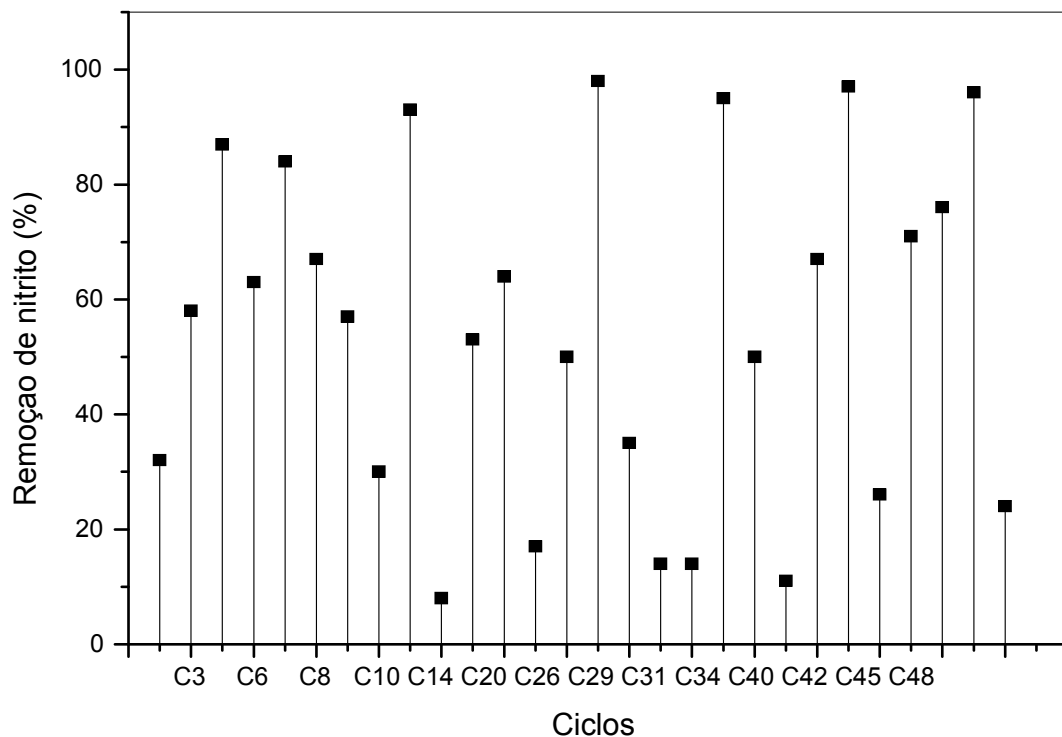
Os valores de entrada tiveram média de de 0,49 mg/L, o valor mínimo foi de 0,02 no C27 e 3,22 no C8.

Para os valores de saída os resultados obtidos foram um mínimo de 0,02 mg/L nos C34, C36, C40 e C47. O máximo obtido foi de 1,30 nos C9 e C10 e a média encontrada foi de 0,22 mg/L. Porém, observou-se que não ocorreu homogeneidade nesses valores.

Segundo Puig *et al.* (2004) sugerem, em um estudo comparativo com reatores em bateladas sequenciais para remoção de nitrogênio, em escala real e escala laboratorial, deve-se ter especial atenção pois em geral tem-se dificuldades, quanto a biodegradabilidade do substrato com o propósito de desnitrificação.

As formas oxidadas de nitrogênio, nitrito e nitrato também causam impacto, o nitrito favorece o crescimento de plantas e exerce demanda de oxigênio, já que pode ser oxidado a nitrato no meio aquático, além de apresentar considerada toxicidade (SANT'ANNA Jr. 2010).

Figura 25 - Remoção de nitrito em termos percentuais , na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.



A eficiência de remoção média encontrada foi de 10%, sendo que nos ciclos C1, C5, C11, C12, C15, C16, C16, C18, C22, C23, C24, C25, C27, C36, C37, C38, C39, C44 e C46, os valores de saída superaram os valores de entrada, ou seja, em 39,5% dos ciclos, não houve remoção de nitritos e sim, produção.

Sabe-se que a presença de matéria orgânica pode inibir a nitrificação, porém o controle de outros fatores como pH e temperatura podem facilitar esse processo (SANT'ANNA Jr. 2010). A relação C/N é um dos fatores críticos dos sistemas de nitrificação, em qualquer tipo de reator maiores taxas de nitrificação são obtidas quando há limitação da concentração de matéria carbonácea na entrada. (BASIN, 2008). Assim, como no presente estudo em muitos ciclos a remoção de matéria orgânica não foi efetiva, a sua presença alterou o processo como um todo.

De acordo com Zilz *et al.* (2014), vários fatores podem afetar a nitrificação, levando ao acúmulo de nitrito no reator nitrificante. Parâmetros como pH, temperatura e oxigênio dissolvido podem ser algumas das causas de acúmulo de nitrito se não operadas adequadamente.

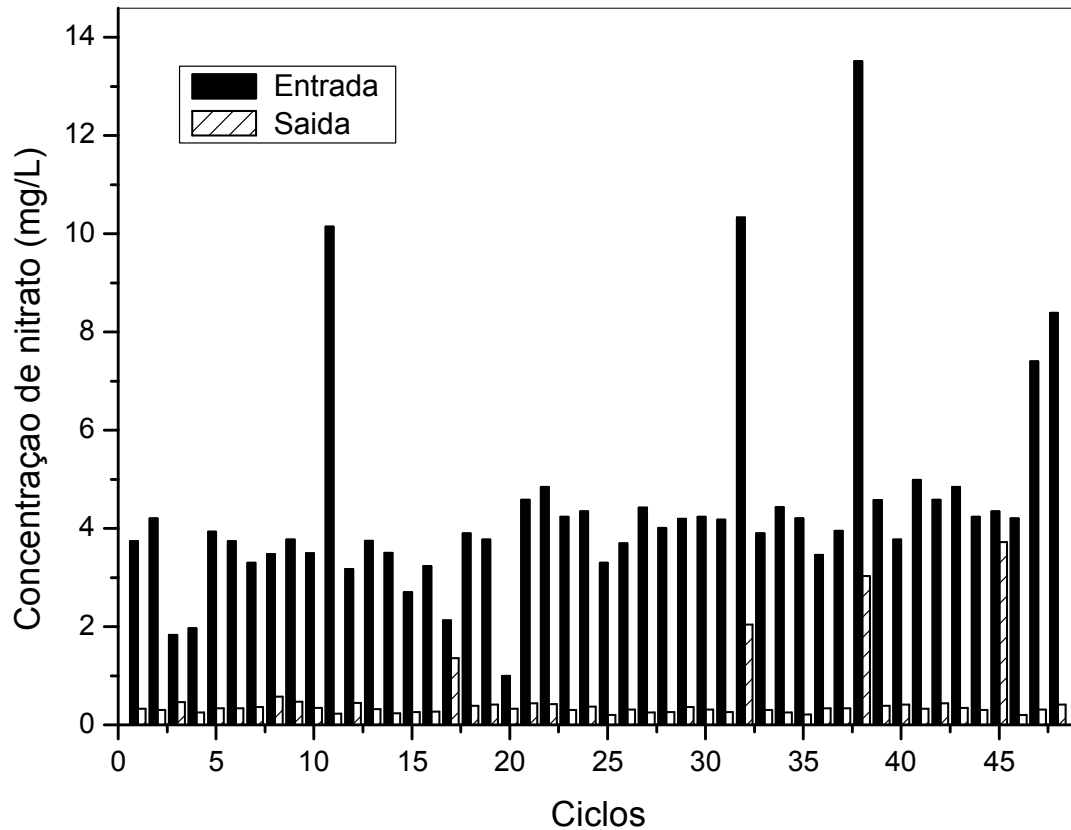
Na pesquisa de Zilz *et al.* (2014), que estudaram a eficiência do melaço como fonte de carbono na remoção de nitrito em lixiviados de aterros sanitários também foi observado que em alguns ciclos houve aumento da concentração de nitrogênio na forma de nitrito o que, deveu-se a desnitrificação parcial de nitrogênio na forma de nitrato ou mesmo à oxidação de nitrogênio amoniacal.

Outro fato constatado é que em 18 dos ciclos estudados não houve remoção de nitrito, o que pode ter acontecido por causa de fatores inibitórios, tais como oxigênio dissolvido no meio.

Segundo Basin (2008), a concentração de nitrito é, em geral, muito mais baixa do que a concentração de amônia em virtude da diferença de velocidade de oxidação destes compostos, assim, o acúmulo de nitrito não é muito frequente.

Os valores para remoção biológica do nitrogênio em forma de nitrato estão apresentados na Figura 27.

Figura 26 – Valores de nitrato em mg/L na entrada e saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400.



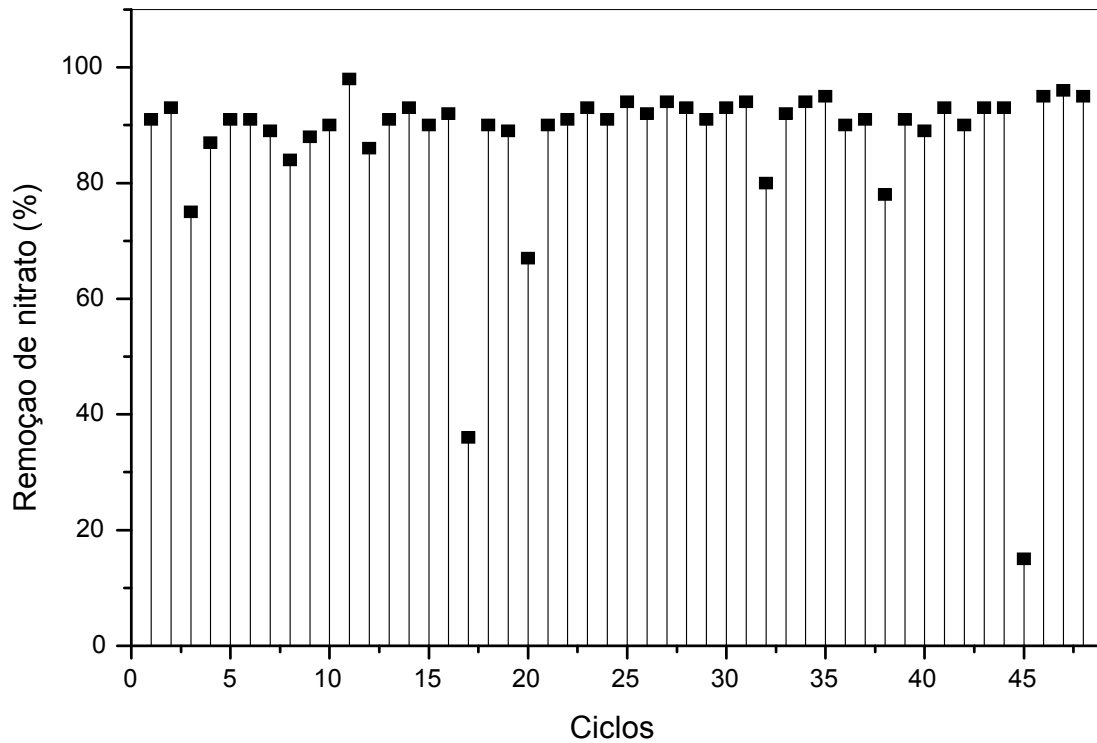
Fonte: Autor (2014).

Para os valores de entrada foi registrado mínimo de 1,0 mg/L, no ciclo C20, máximo de 13,5 mg/L no C38 e média de 4,53 mg/L.

Os valores de saída apresentaram poucas oscilações, obtendo-se média de 0,58 mg/L e obtendo-se valor máximo de 3,72 mg/L no C45 que corresponde ao menor percentual de remoção (15%).

Tanto a amônia quanto o nitrato foram bem assimilados pelos fungos, apesar destes priorizarem o consumo da amônia.

Figura 27 - Remoção de nitrato em termos percentuais , na saída do reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400.



Fonte: Autor (2014).

Em termos de percentuais o mínimo foi de 15% no ciclo C45 e a máxima foi 98% no ciclo C11. A média foi bastante satisfatória, de 88%, atingindo valores superiores a 90% em 29 ciclos.

A assimilação do nitrato pelos fungos consome íons H^+ do meio, mediante ação da enzima *nitrato redutase*, convertendo-o, então a amônia (GRIFFIN, 1994), fato que pode ter ocorrido nesta pesquisa devido o aumento do pH observado no final dos ciclos reacionais.

5.3 Contagem de colônias

A contagem de bactérias e fungos foi realizada no final da operação do reator, de modo que o valor médio do número de colônias, nas diluições de 1:100 e 1:1000, foi de $1,4 \cdot 10^5$ UFC/mL para os fungos e para as bactérias $2,7 \cdot 10^3$ UFC/mL.

Segundo More *et al.* (2010), os fungos comparados às bactérias possuem grande capacidade de ajustamento aos diversos tipos de meios, o que pode ter contribuído para crescimento fúngico superior ao crescimento bacteriano.

Do ponto de vista de custos operacionais, segundo Sankaran *et al.* (2010), os fungos são bastante superiores às bactérias, pois a biomassa produzida por estes possui um valor muito elevado, e também pode ser utilizado como fonte de proteína.

Dessa forma, o *A. niger* AN 400 se adaptou melhor a essas condições.

Além disso, a adição do antibiótico pode ter sido suficiente para controle das colônias de bactérias. Porém é provável, também, que o etanol tenha exercido efeito tóxico para as mesmas, que são mais sensíveis a fatores externos, causando, assim, a redução dos números de colônias. Segundo Dao e Dantigny (2011), o etanol é um antibactericida em potencial.

Na pesquisa de Silva (2012), utilizando a mesma espécie fúngica tratando o efluente têxtil *in natura* que continha o corante índigo carmim em reator em bateladas sequenciais, as colônias de bactérias superaram às de fungos na 1ª etapa de tratamento, que consistia na adição de glicose e adição de fontes de nitrogênio, houve, contudo, um aumento no número de colônias tanto de fungos quanto de bactérias na 2ª etapa do tratamento, quando se suspendeu a adição de fontes de nitrogênio amoniacal e ocorreu inversão de números com relação fungos e bactérias de 1:0,78.

Silva (2012) afirmou também que a concentração do antibiótico adicionado não foi suficiente para inibir o crescimento de bactérias, o que reforçou a hipótese de que o etanol exerceu um efeito bactericida no presente estudo, já que a concentração de antibiótico utilizado também foi a mesma.

A ação conjunta de fungos e bactérias pode ser benéfica para o tratamento de um efluente têxtil.

Várias pesquisas avaliaram a eficiência deste tipo de tratamento utilizando consórcios mistos de fungos e bactérias como em Çetin e Dönmez, (2006), para descoloração

de corantes reativos, Onat *et al.* (2010), para descoloração de corantes azo associado processos de ultrassom e Nguyen *et al.* (2013), para remoção de contaminantes orgânicos.

Apesar do consórcio bacteriano-fúngico ser atraente, segundo Sankaran *et al.* (2010), deve-se avaliar a contaminação bacteriana descontrolada, o que não ocorreu no presente estudo, para que se esteja certo de que foram os fungos os principais agentes do tratamento do efluente em curso.

6. CONCLUSÕES

Em relação ao corante, houve remoção em todos os ciclos, sendo o percentual médio de descoloração de 83,7%, de modo que, em 25% dos ciclos estes valores foram superiores a 90%, resultando na obtenção de efluente final mais clarificado, com redução da coloração do efluente.

A remoção de matéria orgânica para os 48 ciclos do estudo não acompanharam as boas taxas de remoção de corante, tanto para DQO bruta quanto para DQO dissolvida, havendo, na grande maioria dos ciclos a produção de matéria orgânica. Os valores máximos obtidos foram de 49% e 56% respectivamente para DQO bruta e DQO dissolvida. Esses resultados sugerem possível formação de subprodutos durante a metabolização realizada pelos fungos.

Para a remoção biológica de nitrogênio em termos de amônia a média encontrada foi de 34,1% de remoção, estando de acordo com a Portaria SEMACE 154/02. No que se refere aos padrões de lançamento quanto ao nitrito não houve homogeneidade nos ciclos, com média de 10% de remoção, tendo sido encontrados em 39% dos ciclos valores de saída superiores aos de entrada. Já a remoção média de nitrato chegou a 88%.

Os resultados do ensaio de adsorção no material suporte e ensaio de adsorção no micélio fúngico permitiram concluir que o principal mecanismo de remoção foi o processo biológico.

Na contagem do número de colônias, os resultados demonstraram que os fungos predominaram no reator. Possivelmente o etanol possa ter contribuído no controle das colônias bacterianas, sugerindo a toxicidade a estas.

Apesar da remoção de matéria orgânica expressa em DQO não ter sido elevada, de forma geral, os fungos se adaptaram muito bem ao etanol adicionado ao meio com a função de cossubstrato, sendo que a remoção do corante índigo carmim apresentou percentuais elevados no comprimento de onda relativo ao cromóforo, resultando em efluente mais clarificado ao final dos ciclos reacionais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigações devem ser realizadas para se entender melhor o metabolismo fúngico envolvido na degradação de forma a otimizar o processo degradativo.
- Como a degradação do poluente não implica que as moléculas resultantes sejam menos tóxicas que este, após o tratamento por fungos deve haver um monitoramento da toxicidade deste efluente usando organismos específicos para este fim.
- Devem-se realizar testes de absorção no micélio do fungo, de forma a mensurar precisamente, a quantidade de corante adsorvida neste para que se estabeleça uma relação entre corante adsorvido e corante degradado.
- É necessária uma verificação mais precisa para identificação das enzimas produzidas pelo *A. níger* AN 400 e ,assim, esclarecer o seu papel no processo descolorativo.
- Os metabólitos secundários envolvidos no processo devem ser estudados, pois podem ser inibidores ou tóxicos para o processo.
- É requerido também um estudo mais detalhado sobre o etanol como cosubstrato e a sua concentração ideal para o bom funcionamento do reator e se este foi o fator controlador do crescimento de bactérias ou foi o antibiótico utilizado quem executou este papel.

REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, S.; HAMED, M. **In-vitro studies on wood degradation in soil by soft-rot fungi: *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum***. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 78, p. 98-102, 2013.
- ALMEIDA, D.; SILVA, M.; MIRANDA, R.; MACIEL, C.; GUSMÃO, N. **Descoloração do corante índigo carmim e produção de lacase por fungos filamentosos**. Scientia Plena, v. 8, n. 5, 2012.
- ALI, N.; EL-MOHAMEDY, R. **Microbial Decolourization of textile waste water**. Journal of Saudi Chemical Society, v. 16, p. 117-123, 2012.
- ANASTASI, A.; PARATO, B.; SPINA, F.; TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; VARESE, C. **Decolourization and Detoxification in the fungal treatment of textile wastewaters from dyeing processes**. New Biotechnology, v. 29, nº 01, p. 38-45, 2011.
- ANDRADE, M.; SILVA, K.; SIQUEIRA, J.; MARINHO, G.; WANDERLEY, C.; RODRIGUES, K. Determinação do tipo de cossubstrato para remoção de corante azo em meio basal por *Phanerochaete chrysosporium*. In: RODRIGUES, K. e MARINHO, G. **Fungos e Águas Residuárias Indústrias: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199 p., 2012.
- ANDRADE, M. **Biodegradação de corante têxtil por uso de reator biológico em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium***. Dissertação (Mestrado), Programa de pós-graduação em tecnologia e Gestão Ambiental, 95 p., 2013.
- ASGHER, M.; AZIM, N.; BHATTI, H. **Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04**. Biochemical Engineering Journal, v. 47, p. 61-65, 2009.
- APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20^a Ed. American water work association, Water environment federation. Washington , 953 p. , 2005.
- BAÊTA, B. **Tratamento de efluentes da indústria têxtil utilizando reatores anaeróbios de membranas submersas (SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFOP, Ouro Preto, 2012.
- BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. **Anaerobic Degradation of textile dye bath effluent using *Halomonas* sp.** Bioresource Technology, v. 102, p. 6365-6369, 2011.
- BALAN, D.; MONTEIRO, R. **Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi**. Journal of Biotechnology, v.89, p. 141 – 145, 2001.
- BLACKBURN, R.; BECHTOLD, T.; JO, P. **The development of indigo reduction methods and pre-reduced indigo products**. Coloration technology, v. 125, p. 193-207, 2009.
- BRASIL, 2005. Resolução 357 de 2005.

BRAÚNA, C.; MOTA, S.; SANTOS, A. **Descoloração redutiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e aceptor de elétrons nitrato.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n.2, p. 275-284, 2009.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; SENGIL, I. **Adsorption of malachite Green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 115, p. 234-246, 2008.

CAMPOS, D.; LEITE, V.; LOPES, W.; RAMOS, P. **Stripping de amônia de lixiviado de aterro sanitário em reatores de fluxo pistonado.** Tecno-Lógica, Revista de Química e Física do Departamento de Engenharia, arquitetura e Ciências Agrárias e do Mestrado em Tecnologia Ambiental, v. 14, n. 2, p. 52-60, 2010.

CARMEN, Z.; DANIELA, S. **Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview.** Disponível em: <<http://www.intrchopen.com>>. Acesso em 13 jan. 2014.

CEARÁ, 2002. Portaria 154 de 2002.

CONEGLIAN, C.; CONCEIÇÃO, D.; ANGELIS, D.; MARCONATO, J.; BIDÓIA, E. **Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo.** Salusvita, v. 21,n. 1, p. 35-42, 2002.

ÇETIN, D.; DONMEZ, G. **Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from textile effluent under anaerobic conditions.** Enzyme and Microbial Technology, v. 38, p. 926-930, 2006.

COSTA, M.; SANTOS, A.; MOTA, F. **Descoloração redutiva de corantes azo e o efeito de mediadores redox na presença do aceptor de elétrons sulfato.** Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1514-1519, 2010.

COVIZZI, L.; GIESE, E.; GOMES, E.; DEKKER, R.; SILVA, R. **Imobilização de células microbianas e suas aplicações biotecnológicas.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 28, n.2, p. 143-160, 2007.

DAO, T.; DANTIGNY, P. **Control of food spoilage fungi by ethanol.** Food Control, v. 22, p. 360-368, 2011.

DJELAL, H.; AMRANE, A. **Biodegradation by bioaugmentation of dairy wastewater by fungal consortium on a bioreactor lab-scale and on a pilot-scale.** Journal of Environmental Sciences. v. 25(9), p. 1906–1912, 2013.

EL-RAHIM, W.; EL-ARDY, O.; MOHAMMAD, F. **The effect of pH on bioremediation potential for the removal of direct violet textile dye by *Aspergillus niger*.** Desalination, v. 249, p. 1206-1211, 2009.

FERSI, C.; DHAHBI, M. **Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse.** Desalination, v. 222, p. 263-271, 2008.

FREITAS, A.; COSTA, A.; PEREIRA, R.; ANTUNES, S.; GONÇALVES, F.; ROCHA-SANTOS, T.; DINIZ, M.; CASTRO, L.; PERES, I.; DUARTE, A. **Biological treatment of the effluent from a bleached kraft pulp mill using basidiomycete and zygomycete fungi.** Science of the Total Environment. v. 407, p. 3282–3289, 2009.

FREITAS, K. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. **Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*.** Bioresource Technology, v. 82, p. 139–145, 2002.

GABRIELE, C.; MIRANDA, M.; MARINHO, G.; WANDERLEY, C.; RODRIGUES, K. **Influência do uso do etanol como cossubstato para remoção do vermelho do congo em reator com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400.** In: IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica, Palmas, Brasil, 2012.

GARCIA, J. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas. Maringá, 205 p., 2006.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais.** Apostila. São Paulo, 81 p., 2001.

GONDIM, A.; BARBOSA, A.; PAZ, M. **Remoção biológica de corantes têxteis através do Consórcio bacteriano entre *Pseudomonas aeruginosa* e *Geobacillus stearothermophilus* UCP 986.** In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, Brasil, 2007.

GRIFFIN, D. **The physiology of fungal nutrition.** Cambridge University Press, 622 p., 1995.

GUARATINI, C.; ZANONI, M. **Corantes têxteis: revisão.** Química Nova, n.1, v.2, 2000.

GUTIERREZ-SEGURA, E.; SOLACHE-RIOS, M.; COLÍN-CRUZA, A. **Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge** Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 1227–1235, 2009.

HASSEMER, M. **Oxidação fotoquímica UV/H₂O₂ para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFSC, Florianópolis, 175 p., 2006.

IBRAHIM, D.; ANAND, A.; MUTHUKRISHNARAJ, A.; THILAKAVATHI, R.; BALASUBRAMANIAN, N. **In situ electro-catalytic treatment of a Reactive Golden Yellow HER synthetic dye effluent.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 1, p.2–8, 2013.

JAROSZ-WILKOLAZKA, A.; KOCHMAŃSKA-RDEST, J.; MALARCZYK, E.; WARDAS, W.; LEONOWICZ, A. **Fungi and their ability to decolourize azo and anthraquinonic dyes.** *Enzyme and Microbial Technology*, v. 30, p. 566-572, 2002.

KANT, S.; VOHRA, A.; GUPTA, R. **Purification and physicochemical properties of polygalacturonase from *Aspergillus niger* MTCC 3323.** *Protein Expression and Purification*, v. 87, p. 11-16, 2013.

KAMMRADT, P. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processos de oxidação avançada.** Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, UFPR, Curitiba, 107p.,2004.

KAUSHIK, P.; MALIK, A. **Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential.** *Environment International*, v. 35, p. 127-141, 2009.

KHALAF, M. **Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillusniger* and *Spirogyra sp.*** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6631–6634, 2008.

KHALID, A.; SABAA, B.; KANWALA, H.; NAZIRA, N.; ARSHADB, M. **Responses of pea and wheat to textile wastewater reclaimed by suspended sequencing batch bioreactor.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, p. 550-555,2013.

KHELIFI, E.; AYED, L.; BOULLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; HAMDI, M. **Effect of nitrogen and carbon sources on Indigo and Congo red decolourization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 1056-1062, 2009.

KHELIFI, E.; GANNOUN, H.; TOUHAMI, Y.; BOUALLAGUI, H.; HAMDI, M. **Aerobic decolorization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors .** *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, i. 2, 1, p. 683-689, 2008.

KUMAR,G.; MONGOLLA, P.; JOSEPH, V. **Biochemistry Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dye, brilliant green, by *Aspergillus sp.* isolated from Ladakh, India.** *Biochemistry*, V. 47, p.1388–1394, 2012.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAITONJAM, W.; WANGKHEIRAKPAM, S. Comparative study of the major components of the indigo dye obtained from *Strobilanthes flaccidifolius* and *Indigoferatinctoria*. **International Journal of Plant Physiology and Biochemistry**, V. 3, p. 108-116, 2011

LOPES, R. **Estudo de processos alternativos para a degradação de compostos de relevância ambiental com monitoramento dos produtos formados por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS).** Dissertação (Mestrado em Química Analítica, UFMG, Belo Horizonte, 125p, 2008.

MA, L.; ZHUO, R.; LIU, H.; YU, D.; JIANG, M.; ZHANG, X.; YANG, Y. **Efficient decolorization and detoxification of the sulfonated azo dye Reactive Orange 16 and simulated textile wastewater containing Reactive Orange 16 by the white-rot fungus**

Ganoderma sp. En3 isolated from the forest of Tzu-chin Mountain in China.

Biochemical Engineering Journal, v. 82, p.1–9, 2014.

MATTOS, A.; YAMAMOTO, B.; LIMA, V. **Influência do pH inicial do meio de cultivo na produção de exopolissacarídeo por *Lasiodiplodiatheo bromae*.** In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, Brasil, p. 6325-6328, 2007.

MAUGARD, T.; ENAUD, E.; CHOISY, P.; LEGOY, M. **Identification of an indigo precursor from leaves of *Isatis tinctoria* (Woad).** Phytochemistry, v. 58, p. 897-904, 2002.

MEIRELES, G. **Avaliação eco/genotóxica dos corantes têxteis reactive blue 4 e reactive blue 15.** Dissertação (Mestrado em Ciências), Programa de Pós- Graduação em Toxicologia. Faculdade de Ciências Farmacêuticas/USP, Ribeirão Preto, 76 p., 2013.

MIRANDA, M.; GABRIELE, C.; SILVA, K.; WANDERLEY, C.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Emprego de etanol como cossubstrato em reator com biomassa imobilizada de *Aspergillus Níger* NA 400 para remoção de vermelho do congo.** In: Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação, CONEEPI V, Maceió, 2010.

MOHORČIČ, M.; TEODOROVIČ, S.; GOLOB, V.; FRIEDRICH, J. **Fungal and enzymatic decolourisation of artificial textile dye bath.** Chemosphere, v. 63, p. 1709-1717, 2006.

MORAES, S.; FREIRE, R.; DURÁN, N. **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes.** Chemosphere, v. 40, p. 369-373, 2000.

MORE, T.; YAN, S.; TYAGI, R.; SURAMPALLI, R. **Potential use of filamentous fungi for wastewater sludge treatment.** Bioresource Technology, v. 101, p. 7691-7700, 2010.

NGUYEN, L.; HAI, F.; YANG, S.; KANG, J.; LEUSCH, F.; RODDICK, F.; PRICE, W.; NGHIEM, L. **Removal of trace organic contaminants by an MBR comprising a mixed culture of bacteria and white-rot-fungi.** Bioresource Technology, v. 148, p. 234-241, 2013.

NILSSON, I.; MÖLLER, A.; MATTIASSON, B.; RUBINDAMAYUGI, M.; WELANDER, U. **Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi.** Enzyme and Microbial Technology, v. 38, p. 94-100, 2006.

OBERTHÜR, C.; GRAF, C.; HAMBURGER, M. **The content of indigo precursors in *Isatis tinctoria* leaves—a comparative study of selected accessions and post-harvest treatments.** Phytochemistry, v. 65, p. 3261-3268, 2004.

ONAT, T.; GÜMÜSDERE, T.; GÜVENÇ, A.; DÖNMEZ, G.; MEHMETOĞLU, Ü. **Decolorization of textile azo dyes y ultrasonication and microbial removal.** Desalination, v. 255, p. 154-158, 2010.

PAPAGIANNI, M.; MOO-YOUNG, M. **Protease secretion in glucomylase producer *Aspergillus niger* cultures: fungal morphology and inoculum effects.** Process Biochemistry, v. 37, i 11, p. 1271-1278, 2002.

PARSHETTI, G.; KALME, S.; GOMARE, S.; GOVINDWAR, S. **Biodegradation of Reactive blue-25 by *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146**. Bioresource Technology, v. 98, p. 3638–3642, 2007.

PASCHOAL, F. ; TREMILISIOLI-FILHO, G. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais**. Química Nova, v. 28, nº 5, p. 766-772, 2005.

PICKBRENNER, K. Uso de reator seqüencial em batelada (RSB) para pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio. Dissertação (Mestrado), UFRGS, Rio Grande do Sul, 2002.

PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; PEZZELLA, C.; ANASTASI, A.; SANNIA, G.; VARESE, G. **Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption**. Water Research, v. 42, p. 2911-2920, 2008.

PRIEGNITZ, B-E.; WARGENAU, A.; BRANDT, U.; ROHDE, M.; DIETRICH, S.; KWADE, A.; KRULL, R.; FLEIBNER, A. **The role of initial spore adhesion in pellet and biofilm formation in *Aspergillus niger***. Fungal Genetics and Biology, v. 49, p. 30-38, 2012.

PUIG, S.; VIVES, M.; COROMINAS, LI.; BALAGUER, M.; COLPRIM, J. **Wastewater nitrogen removal in SBRs, applying a step-feed strategy: from lab-scale to a pilot-plant operation**. Water science and technology, v. 50, n. 10, p. 89-96, 2004.

RANGABHASHIYAM, S. ; ANU, N.; SELVARAJU, N. **Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013.

RAO, J.; VIRARAGHAVAN, T. **Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass**. Bioresource Technology, v. 85, p. 165–171, 2002.

RAUF, M.; MEETANI, M.; HISAINDEE, S. **An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals**. Desalination, v. 276, p. 13-27, 2011.

RODRIGUES, K. **Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética**. Tese (Doutorado). Engenharia Civil, Área de concentração em hidráulica e saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2006. 145 p.

RODRIGUES, K. MARINHO, G. **Fungos e Águas Residuárias Industriais: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199 p., 2012.

ROCHA, C. **Otimização da produção de enzimas por *Aspergillus niger* em fermentação em estado sólido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFU, Uberlândia, 136p., 2010.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química da UFRGS, Porto Alegre, 68, 2008.

RUIZ-BALAGUERA, S.; RINCÓN-CHISINO, L.; HERRERA-SASTOQUE, E.; CASTILLO-CARVAJAL, L.; BARRAGÁN-HUERTA, A.; PEDROSA-RODRIGUEZ, M. **Índigo removal by *Pleorotus ostreatus* under different nutritional conditions.** Journal of Biotechnology, v. 150, p. 228-228, 2010.

SAGGIORO, E.; PAVESI, T.; FERREIRA, L.; MOREIRA.; OLIVEIRA, A. **fotocatálise solar na remediação de corantes indigóides usados no tingimento de fios de algodão.** In: III Seminário de I&DT, Porto Alegre, 2012.

SANT'ANNA Jr., G. **Tratamento Biológico de efluentes: fundamentos e aplicações.** Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 418p., 2010.

SBR MANUAL. **Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations.** Developed by the New England interstate water pollution control commission, England, 2005.

SCHMITT, F.; WESCHENFELDER, S.; VIDI, T. **Tratamento anaeróbio de efluentes.** UFSC, 60p., 2006.

SHARARI, M.; ROOHANIA, M.; LATIBARI, J.; GUILLET, A.; AUROUSSEAU, M.; SHARARI, A. **Treatment of bagasse preparation effluent by *Phanerochaete chrysosporium* immobilized on polyurethane foam: Enzyme production versus pollution removal.** Industrial Crops and Products. v. 46, p. 226–233, 2013.

SILVA, K. **Caracterização do efluente líquido no processo de beneficiamento do índigo têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, 156p., 2007.

SILVA, K. **Desenvolvimento de membranas porosas de alumina para fins de tratamento de efluente de uma indústria têxtil.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, 197p., 2013.

SILVA, K. **Tratamento de efluente têxtil in natura por *Aspergillus niger* AN 400 inoculado em reator em bateladas sequenciais.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental, IFCE, PGTGA, Fortaleza, 82p., 2012.

SILVA, M.; ESPOSITO, E. O papel dos fungos na recuperação ambiental. In: ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. (Orgs). **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia.** Caxias do Sul : EDUCS, p. 337-375, 2010.

SOLIS, M.; BUSTAMANTE, E.; SOLIS, A.; PEREZ, H.; MANJARREZ, N. **Comparison of the índigo carmine discoloration with two immobilization systems using chitosan as support and non purified enzymes.** In: SIMB Annual Meeting and Exhibition. Washington, 2012.

SONG, J.; IMANAKA, H.; IMAMURA, K.; KAJITANI, K.; NAKANISHI, K. **Development of a highly efficient indigo dyeing method using indican with an immobilized β -glucosidase from *Aspergillus niger*.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 110, n° 3, p. 281–287, 2010.

SULAK, M.; YATMAZ, H. **Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent.** Desalination and Water Treatment, v. 37, p. 169-177, 2012.

SUMATHI, S.; MANJU, BS. **Uptake of reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*.** Enzyme Microbial Technology, v. 27, p. 347-355, 2000.

SWAMY, J.; RAMSAY, J. **Effects of glucose and NH_4^+ concentrations on sequential dye decoloration by *Trametes versicolor*.** Enzyme and Microbial Technology, v. 25, p. 278-284, 1999.

TAHA, A.; SHWAISH, I.; MOHAMMED, A.; HAIDER, A.; STAMATIS, H. **Advancements in Renewable Energy and Clean Environment Production of a laccase from *Botrytis cinerea* (DSMZ 877) and application for textile phenolic dye decolorization.** Energy Procedia, v. 36, p. 862 – 871, 2013 .

TEVES, M. **Álcool etílico. Ficha técnica.** Oswaldo Cruz, Rev., 3 p. 2013. Disponível em : < <https://www.oswaldocruz.br/download/fichas/%C3%81lcool%20et%C3%ADlico2003.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2014.

TILLI, S.; CIULLINI, I.; SCOZZAFAVA, A.; BRIGANTI, F. **Differential decolorization of textile dyes in mixtures and the joint effect of laccase and cellobiose dehydrogenase activities present in extracellular extracts from *Funalia trogii*.** Enzyme and Microbial Technology, v. 49, p. 465-471, 2011.

TWARDOKUS, R. **Reuso de água no processo de tingimento da Indústria têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 136p, 2004.

VAN LEEUWEN, J.; RASMUSSEN, M.; SANKARAN, S.; KOZA, C.; ERICKSON, D.; MITRA, D.; JIN, B. **Fungal Treatment of Crop Processing Wastewaters with Value-Added Co-Products.** K. Gopalakrishnan et al. (eds.), Sustainable Bioenergy and Bioproducts, Green Energy and Technology, Springer-Verlag, London Limited, 2012.

VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBE, A.; HERNANDEZ-ESPARSA, M.; DE ANDRÉS, J. **A ferrous oxalate mediated Photo-Fenton system: toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters.** Article info. 2012.

VELOSO, L. **Corantes e Pigmentos- Dossiê Técnico.** Instituto de Tecnologia do Paraná. 40 p., 2012.

VILLENA, G.; FUJIKAWA, T.; TSUYUMU, S.; GUTIÉRREZ-CORREA, M. **Structural analysis of biofilms and pellets of *Aspergillus niger* by confocal laser scanning microscopy and cryo scanning electron microscopy.** Bioresource Technology, v. 101, p. 1920-192, 2010.

YESILADA, O.; ASMA, D.; CING, S. **Decolorization of textile dyes by fungal pellets.** Process Biochemistry, v. 38, p. 933-938, 2003.

YOUNES, B.; MECHINI, T.; SAYADI, S. **Purification and characterization of the laccase secreted by the white rot fungus *Perenniporia tephropora* and its role in the decolourization of synthetic dyes.** J Appl Microbiol, v. 102, p. 1033-1042, 2007.

ZEROUAL, Y.; KIM, BS.; KIM, CS.; BLAGHEN, M.; LEE, KM. **Biosorption of bromophenol blue from aqueous solutions by *Rhizopus stolonifer* biomass.** Water Air Soil Pollut, v. 177, p. 135-146, 2006.

ZILZ, L.; SILVA, J.; PINHEIRO, A. **Eficiência do melaço como fonte de carbono na remoção de nitrito em lixiviados de aterros sanitários.** Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.19 n.1, 2014.