



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
CEARÁ
COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E
GESTÃO AMBIENTAL**

**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE PARAQUAT EM REATORES EM BATELADAS
POR BIOMASSA FÚNGICA**

**FORTALEZA
2015**

LUIZ CARLOS NUNES DA SILVA

**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE PARAQUAT EM REATORES EM BATELADAS
POR BIOMASSA FÚNGICA**

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.

Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa

FORTALEZA

2015

Catálogo na fonte: Biblioteca Waldyr Diogo de Siqueira

S586d Silva, Luiz Carlos Nunes da.

Degradação biológica de paraquat em reatores em bateladas por biomassa fúngica / Luiz Carlos Nunes da Silva - Fortaleza: IFCE, 2015.

89 p.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental).

Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva.

1. PESTICIDAS. 2. BIODEGRADAÇÃO. 3. FUNGOS. 4. ÁGUAS RESIDUÁRIAS - TRATAMENTO BIOLÓGICO. I.Título.

CDD 628.35

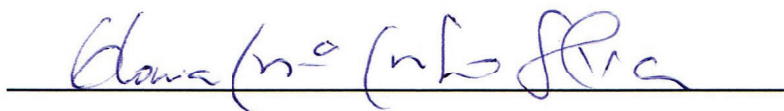
LUIZ CARLOS NUNES DA SILVA

**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE PARAQUAT EM REATORES EM BATELADAS
POR BIOMASSA FÚNGICA**

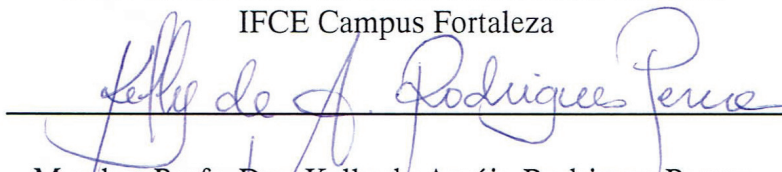
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 13/03/2015

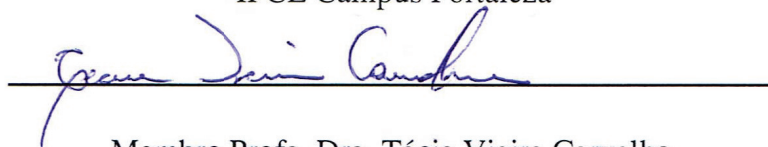
BANCA EXAMINADORA



Presidente Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva
IFCE Campus Fortaleza



Membro Profa. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa
IFCE Campus Fortaleza



Membro Profa. Dra. Técia Vieira Carvalho
Parque de Desenv. Tecnológico - PADETEC

Dedico este trabalho a Deus, à minha família e amigos, e ao meu querido Amadeu Alexandre pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por nunca me desamparar, e por me fazer crer que a vitória vale todo sacrifício.

À minha mãe Raimunda e ao meu pai Sales (*em memória*) a quem eu devo a minha educação, minha formação e a minha existência.

À Profa. Dra. Glória Marinho pela paciência, e por acreditar em mim, mesmo nos momentos mais atribulados. Obrigado pelo incentivo e orientação que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

Meus agradecimentos também à minha Coorientadora Profa. Dra. Kelly Rodrigues pela concessão de informações valiosas para a realização deste estudo, e à servidora Clédina, secretária deste curso, pelo suporte e pela amizade em todos os momentos.

Aos professores que me acompanharam durante o Mestrado e ao Instituto Federal do Ceará, por ser minha casa desde a Graduação em Tecnologia em Gestão Ambiental.

Aos amigos do LATAM, em especial, às bolsistas Gabrielle, Raquel e Rejane, que compartilharam a execução dos experimentos, aos colegas de mestrado, Carol, Alyce e Tícia que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida.

Aos meus amigos Francélio, Sara e Kátia companheiros de todas as horas, 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 a conclusão de mais uma etapa da minha carreira acadêmica, pela força e pela vibração em relação a esta jornada.

“A vida vai ficando cada vez mais dura perto do topo”.

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

O uso intenso de agrotóxico pode causar degradação ambiental, da mesma maneira que efluentes com altas cargas dessas substâncias desequilibram e poluem os recursos hídricos. Nesta pesquisa foi estudada a remoção do pesticida paraquat de água sintética em reatores em bateladas, utilizando biomassa fúngica de *Aspergillus niger* AN 400, dispersa e imobilizada. Na pesquisa foram operados reatores em bateladas com biomassa dispersa e em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada. O trabalho foi dividido em quatro etapas: cultivo, produção e contagem de esporos de *Aspergillus niger* AN 400; teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN 400; operação em bateladas aeradas com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN 400 e operação em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400. O teste de toxicidade foi realizado em duplicata, onde foram preparados 12 placas de Petri com cultura Ágar Sabouraud Dextrose e o paraquat nas concentrações de 30 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹, 150 mg.L⁻¹, 300 mg.L⁻¹, 400 mg.L⁻¹, e 750 mg.L⁻¹, além do controle que não possuía o poluente. Os reatores em bateladas aeradas com biomassa dispersa foram montados em duplicatas, no qual 18 eram reatores de controle (RC), 18 de reatores com fungo (RF) e 18 de reatores com fungo e glicose (RFG), totalizando 54 reatores. Os tempos de desmontes foram 0,5 dia, 1 dia, 2 dias, 5 dias, 10 dias, 15 dias, 20 dias, 25 dias e 30 dias. Nas bateladas com biomassa imobilizada foi utilizado um reator com volume útil de 4 litros operado nos tempos reacionais de 8 dias, 48, 24 e 12 horas, cada um com 10 ciclos. Foi realizado ensaio de adsorção no material suporte para determinação da quantidade de pesticida adsorvido em comparação com a massa de paraquat removida pela ação microbiana. O teste biológico foi realizado para verificar quais micro-organismos predominavam no reator. O ensaio de toxicidade em placas indicou que a espécie *Aspergillus niger* AN 400 cresceu em todas as concentrações testadas. Na operação dos reatores em bateladas aeradas com biomassa dispersa, foram obtidos percentuais de remoção do paraquat da ordem de 44% para os RFG em uma concentração de 30 mg.L⁻¹. Nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada, as maiores remoções aconteceram nos ciclos no TR de 8 dias, com eficiência média de remoção de 40%. Desta forma, o tratamento biológico com o *Aspergillus niger* AN 400 em reatores em bateladas pode ser uma alternativa viável para o tratamento de efluente com paraquat.

Palavras-Chaves: Pesticidas, Biodegradação, Fungos, Águas residuárias.

ABSTRACT

The intensive use of pesticides can cause environmental degradation, just as effluents with high loads of these substances disrupt and pollute water resources. In this research we studied the removal of paraquat synthetic water reactors in batches, using fungal biomass of *Aspergillus niger* AN 400, dispersed and immobilized. The research was conducted for six months in which were operated in batch reactors with dispersed biomass and sequencing batch with immobilized biomass. The work was divided into four stages: cultivation, production and counting of *Aspergillus niger* AN 400 spores; In toxicity tests on plates with *Aspergillus niger* AN 400; bubbled with batch operation dispersed *Aspergillus niger* biomass and AN 400 operating in sequential batches with immobilized *Aspergillus niger* biomass AN 400. The toxicity test was performed in duplicate, which were prepared 12 Petri dishes with Sabouraud Dextrose Agar culture and paraquat at concentrations of 30 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹, 150 mg.L⁻¹, 300 mg.L⁻¹, 400 mg.L⁻¹ to 750 mg.L⁻¹, in addition to the control that did not have the pollutant. The reactors in batch aerated with dispersed biomass were assembled in duplicate, in which 18 were control reactors (CR), 18 reactors with fungus (RF) and 18 reactors with fungus and glucose (RFG), a total of 54 reactors. The stopes times were 0.5 days, 1 day, 2 days 5 days 10 days 15 days 20 days 25 days and 30 days. In the batch with immobilized biomass was used a reactor with a volume operated in a 4 liter reaction time of 8 days 48, 24 and 12 hours, each of 10 cycles. Adsorption test was carried out on the support material determining the amount of pesticide adsorbed mass in comparison with the paraquat removed by microbial action. The biological test was performed to determine which microorganisms prevalent in the reactor. The toxicity test on plates indicated that the species *Aspergillus niger* AN 400 increased in all concentrations tested. In operating the reactor in batch bubbled with dispersed biomass were obtained paraquat removal percentage of about 44% to GFR in a concentration of 30 mg.L⁻¹. In sequencing batch with immobilized biomass, the largest removals occurred in cycles in TR 8 days, with average removal efficiency of 40%. Thus, biological treatment with *Aspergillus niger* AN 400 in batch reactors can be a viable alternative for the treatment of effluent with paraquat.

Keywords: Pesticides, Biodegradation, Fungi, Residual waters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do DDT.....	19
Figura 2 - Estrutura molecular do paraquat.....	24
Figura 3 - Etapas envolvidas na remoção (A) e na biodegradação (B) de poluentes orgânicos.....	27
Figura 4 - Fluxograma das etapas estudadas durante a pesquisa.....	32
Figura 5 - Reatores RC, RF e RFG em bateladas aeradas com biomassa dispersa.....	36
Figura 6 - Imobilização da biomassa fúngica dentro do reator nas bateladas sequenciais.....	37
Figura 7 - Visualização do crescimento do fungo <i>Aspergillus niger</i> AN 400 no teste de toxicidade sem paraquat.....	42
Figura 8 - Visualização do crescimento do fungo <i>Aspergillus niger</i> AN 400 no teste de toxicidade com 30 mg.L ⁻¹ de paraquat.....	43
Figura 9 - Visualização do crescimento do fungo <i>Aspergillus niger</i> AN 400 no teste de toxicidade com 75 mg.L ⁻¹ de paraquat.....	43
Figura 10 - Visualização do crescimento do fungo <i>Aspergillus niger</i> AN 400 no teste de toxicidade com 150 mg.L ⁻¹ de paraquat.....	43
Figura 11 - Visualização do crescimento do fungo <i>Aspergillus niger</i> AN 400 no teste de toxicidade com 300 mg.L ⁻¹ de paraquat.....	44
Figura 12 - Visualização do crescimento do fungo <i>Aspergillus niger</i> AN 400 no teste de toxicidade com 400 mg.L ⁻¹ de paraquat.....	44
Figura 13 - Visualização do crescimento do fungo <i>Aspergillus niger</i> AN 400 no teste de toxicidade com 750 mg.L ⁻¹ de paraquat.....	45
Figura 14 - Variação da concentração do paraquat (mg.L ⁻¹) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	47
Figura 15 - Percentuais de remoção do paraquat (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	47
Figura 16 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L ⁻¹) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	49
Figura 17 - Percentuais de remoção da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	50
Figura 18 - Variação da concentração de matéria orgânica expressa em termos de DQO solúvel (mg.L ⁻¹) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	51

Figura 19 - Percentuais de remoção da matéria orgânica expressa em termos de DQO solúvel (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	51
Figura 20 - Variações das concentrações de SSV (mg.L ⁻¹) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	52
Figura 21 - Valores de pH obtidos nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	53
Figura 22 - Variação da concentração de amônia (mg.L ⁻¹) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	54
Figura 23 - Percentuais de remoção da amônia (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	55
Figura 24 - Variação da concentração de nitrito (mg.L ⁻¹) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	56
Figura 25 - Percentuais de remoção do nitrito (%) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	56
Figura 26 - Variação da concentração de nitrato (mg.L ⁻¹) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	57
Figura 27 - Percentuais de remoção do nitrato (%) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.....	58
Figura 28 - Variação da concentração do paraquat (mg.L ⁻¹) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias.....	59
Figura 29 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias.....	60
Figura 30 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias.....	60
Figura 31 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L ⁻¹) nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias.....	61
Figura 32 - Percentuais de remoção da DQO total (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias.....	62
Figura 33 - Variação da concentração do paraquat (mg.L ⁻¹) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas.....	63
Figura 34 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas.....	64
Figura 35 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas.....	65

Figura 36 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas.....	66
Figura 37 - Percentuais de remoção da DQO total (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas.....	67
Figura 38 - Variação da concentração do paraquat (mg.L^{-1}) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas.....	68
Figura 39 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas.....	68
Figura 40 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas.....	69
Figura 41 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L^{-1}) nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas.....	70
Figura 42 - Percentuais de remoção da DQO total (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas.....	70
Figura 43 - Variação da concentração do paraquat (mg.L^{-1}) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas.....	71
Figura 44 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas.....	71
Figura 45 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas.....	74
Figura 46 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L^{-1}) nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas.....	75
Figura 47 - Percentuais de remoção da DQO (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sintomas de intoxicação por agrotóxicos	22
Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos a partir da dose letal (DL 50)	23
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do paraquat.....	24
Tabela 4 - Padrões de qualidade da água para consumo humano descritos na Resolução CONAMA 357/2005	29
Tabela 5 - Padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011	30
Tabela 6 - Parâmetros de lançamentos de efluente segundo Portaria SEMACE nº 154/2002 ..	30
Tabela 7 - Reagentes utilizados nos experimentos ao longo da pesquisa	33
Tabela 8 - Composição química da solução de Vishniac	35
Tabela 9 - Macronutrientes adicionados para composição da água residuária.....	38
Tabela 10 - Nutrientes constituintes do meio Martin	40
Tabela 11 - Componentes do Nutriente-ágar.....	40
Tabela 12 - Ensaio de adsorção do paraquat no material suporte com intervalos de tempo determinados.....	73
Tabela 13 - Contagem de micro-organismos ao final das bateladas sequenciais com biomassa imobilizada	76

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APHA	American Public Health Association
BFF	Biorreator de Filme Fixo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
$C_6H_{12}O_6$	Glicose
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil) etano
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
K_2HPO_4	Fosfato de Potássio dibásico anidro
LiP	Lignina Peroxidase
MBP	Proteínas de Biomassa Microbiana
mM	Milimolar
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de magnésio
MiP	Manganês Peroxidase Independente
MnP	Manganês Peroxidase
Nm	Nanômetro
Na_2SO_3	Sulfito de sódio
NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
$NaNO_3$	Nitrato de sódio
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfato de amônio
OH-	Hidroxila
OD	Oxigênio dissolvido
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial Hidrogeniônico

POAs	Processos Oxidativos Avançados
RC	Reator controle
RF	Reator com fungo
RFG	Reator com fungo e glicose
RTA	Reator de Tanque Agitado
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
RPM	Rotações por minuto
SEMACE	Secretaria do Meio Ambiente do Ceará
SSV	Sólidos suspensos voláteis
SO_4^{-2}	Sulfato
TiO_2	Dióxido de titânio
TR	Tempo de reação
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
UV	Ultravioleta
v/v	Volume/volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Agrotóxicos	19
3.2 Classificação dos agrotóxicos.....	21
3.3 Paraquat	23
3.4 Utilização de fungos no processo de biorremediação e no tratamento biológico de águas residuárias.....	25
4 MATERIAS E MÉTODOS	32
4.1 Reagentes.....	32
4.2 Cultivo, produção e contagem de esporos de <i>Aspergillus niger</i> AN 400.....	34
4.3 Teste de toxicidade do paraquat ao <i>Aspergillus niger</i> AN 400	35
4.4 Composição da água sintética dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa	36
4.5 Montagem dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa	36
4.6 Operação dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa	37
4.7 Imobilização da biomassa fúngica para a operação do RBS aeradas	37
4.8 Montagem e operação do RBS com biomassa fúngica imobilizada	39
4.9 Microscopia	39
4.10 Ensaios de adsorção do meio suporte do reator em bateladas sequenciais aeradas com biomassa fungica imobilizada	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Toxicidade do paraquat ao <i>Aspergillus niger</i> AN 400	42
5.2 Operação dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa	46
5.3 Operação dos reatores em bateladas sequenciais com biomassa fúngica imobilizada.....	58
5.4 Microscopia	76
6 CONCLUSÃO.....	78
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

Os assuntos relacionados à exploração da natureza e à qualidade da saúde humana são temas recorrentes e sempre atuais. Entretanto, os problemas ocasionados pelos usos dos pesticidas, apesar da evidência de sua nocividade à saúde, são crescentes a um nível insustentável.

O aumento populacional pode agravar essa problemática no tocante à produção de produtos perigosos, como relatado pela Organização das Nações Unidas (ONU, 2008) que até 2050 a população mundial pode chegar a 9 bilhões de habitantes, ocasionando maior demanda por alimentos e matérias-primas.

Os defensivos agrícolas apresentam papel importante na agricultura (AUGUSTO, 2012). Para Spadotto (2009) eles protegem as lavouras das pragas e doenças. Porém, podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Durante séculos o homem utiliza agrotóxicos em suas atividades, sobretudo, na agricultura. Uma análise histórica aponta que os Sumérios utilizavam enxofre no combate a insetos. Os chineses, no século XIV utilizavam arsênio e mercúrio para controle de pragas (VALENCIA, 2007).

Foi a partir da Revolução Industrial que novas práticas agrícolas, como por exemplo, uso de fertilizantes, aumentaram a necessidade de uso de agrotóxicos no combate às pragas (BARROS e SILVA, 2010). De acordo com Harbhajan (2006) os pesticidas são conhecidos desde 1939 e são usados intensivamente na agricultura.

Segundo Peres e Moreira (2003) existem diversas denominações para os agrotóxicos, tais como, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta ou veneno. Portanto, essas nomenclaturas estão relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas e doenças de plantas.

As técnicas de aplicação de agrotóxicos podem contribuir para a contaminação de vários ecossistemas, entre eles, o terrestre e o aquático. Os produtos que atingem o solo podem ser adsorvidos, degradados, lixiviados, ou levados pelas águas superficiais. As áreas agrícolas representam riscos para o meio ambiente quando contaminam as águas superficiais e subterrâneas (AUGUSTO, 2012).

Essas águas quando não tratadas podem comprometer sua qualidade física, química ou biológica. Por isso Augusto (2012) ressalta a importância de tratamentos específicos para águas poluídas com pesticidas.

Nessa perspectiva estão os tratamentos biológicos, os quais se apresentam viáveis para a biorremediação desses poluentes, destacando-se o emprego de fungos neste processo. Segundo Araújo (2010) as espécies de *Penicillium* e *Fusarium* utilizam a maior parte desses pesticidas como as únicas fontes de carbono e de energia.

Segundo Sampaio (2005) os fungos apresentam vantagens para a remoção de poluentes recalcitrantes, em decorrência de produzirem uma grande variedade de enzimas. Estes organismos têm respondido às interferências externas que dificultam a remoção dos poluentes pelos mesmos.

Dessa forma, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção do pesticida paraquat de meio sintético em reatores em bateladas aeradas com biomassa dispersa e imobilizada, pela ação do fungo *Aspergillus niger* AN 400.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade do fungo filamentoso *Aspergillus niger* AN 400 em degradar o pesticida paraquat de água sintética em reatores no regime de bateladas com biomassa dispersa e imobilizada, acrescido de glicose.

2.2 Objetivos específicos

- Testar a toxicidade de paraquat nas concentrações de 30 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹, 150 mg.L⁻¹, 300 mg.L⁻¹, 400 mg.L⁻¹ e 750 mg.L⁻¹ ao *Aspergillus niger* AN 400.
- Verificar a eficiência de degradação do paraquat em reatores em bateladas aeradas com biomassa dispersa, e em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada.
- Comparar a eficiência de degradação do paraquat pelo *Aspergillus niger* AN 400 em reatores com biomassa dispersa e imobilizada.
- Verificar a influência da glicose na degradação do paraquat.
- Verificar se as concentrações finais de paraquat, DQO e amônia estão de acordo com os valores máximos permitidos pela Legislação Ambiental.
- Verificar se a maior parcela de paraquat foi removida por ação biológica por meio de testes de adsorção no material suporte.
- Verificar se espécie de *Aspergillus niger* AN 400 foi predominante no reator por meio do teste de microscopia.

3 REVISÃO DA LITERATURA

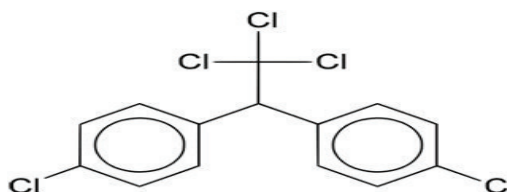
3.1 Agrotóxicos

A poluição ambiental tem sido vista como um problema sério devido seu efeito adverso sobre a saúde humana, as plantas e os animais. Os impactos gerados pelo uso de agrotóxicos têm sido motivo de preocupação em diferentes áreas do conhecimento (KHALID *et al.*, 2013).

O marco histórico acerca do uso de agrotóxicos foi dado a partir da segunda guerra mundial, pois segundo Lloyd-Smith (2014) essa guerra delimitou uma nova era para o desenvolvimento de muitas tecnologias e avanços industriais, como também o desenvolvimento de substâncias químicas sintéticas. Essas substâncias foram inicialmente desenvolvidas, sobretudo nos anos de 1930 e 1940, a fim de utilizá-las como armas químicas. Com o fim da segunda guerra mundial os fabricantes de armas químicas encontraram na agricultura um novo mercado de produção, surgindo então a necessidade do desenvolvimento de substâncias que contribuíssem para a agricultura na eliminação de pragas (LONDRES, 2011).

Nesse cenário alguns pesticidas foram ganhando espaço no mercado agrícola, entre eles, o DDT (KHALID *et al.*, 2013). Branco (2003) relatou que O DDT 1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil) etano (Figura 1), foi sintetizado em 1939, sendo utilizado apenas em 1943 para combater os piolhos que infestavam as tropas norte-americanas.

Figura 1 - Fórmula estrutural do DDT



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

É importante nesse texto trazer uma definição legal para os agrotóxicos. Contudo, de acordo com a lei 7.802 de 11 de julho de 1989 os agrotóxicos são definidos como:

[...] produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Art. 2;§ I itens a e b).

Com o surgimento de agrotóxicos frente ao novo desenvolvimento, deu-se início um movimento agrícola em favor de uma revolução verde, no qual Lloyd-Smith (2014) descreveu que essa revolução consistiu no desenvolvimento tecnológico da agricultura no México em 1940 e no resto do mundo entre 1950 e 1960.

No Brasil a revolução verde iniciou-se na década de 50, que de acordo com Mentem (2008) objetivou aumentar a produção de alimentos pela inserção de novas tecnologias, as quais se configuraram principalmente no uso extensivo de agentes químicos e na mecanização.

Para Moreira (2002) essas tecnologias contribuíram para o crescimento e desenvolvimento do setor agrícola no país. Contudo, não se pode negar que a inserção destas sem planejamento, amparo e de modo indiscriminado e extensivo de diversas substâncias químicas, provoca serias consequências no meio rural (MENTEM, 2008).

Em 1976, durante a ditadura militar, foi lançada no Brasil a política nacional de defesa agrícola, que obrigava os agricultores a usar parte do crédito rural para a compra compulsiva de venenos (AUGUSTO, 2012). Como consequência disso, nos anos entre 1977 e 2006 o mercado brasileiro de agrotóxicos aumentou, com o consumo de até 10% ao ano, colocando o Brasil como sexto maior consumidor de agrotóxicos no mundo (GIBSON E KOIFMAN, 2008).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA) essa informação não é mais real, pois uma pesquisa realizada no ano de 2009 por esse Ministério revelou que o Brasil é o maior consumidor de pesticidas do mundo. O País mantém a segunda posição de maior mercado mundial para agrotóxicos, com crescimento do mercado em 14,4% no ano de 2012 (SINDAG 2012). No Brasil a principal região produtora de soja transgênica é o Estado do Mato Grosso, no qual existe o uso intensivo de pesticidas (AUGUSTO, 2012).

Sudo *et al.* (2002) destacaram que os pesticidas são altamente persistentes, tóxicos e acumulativos no meio ambiente devido à sua mobilidade e sua meia-vida na água e no solo. Segundo Procópio *et al.* (2011) os agrotóxicos possuem propriedades ainda mais agressivas a saúde humana, tais como doenças relacionadas com câncer.

A presença de agrotóxicos tem sido observada em águas superficiais, subterrâneas, em águas da chuva e na atmosfera, mesmo em zonas distantes de áreas agrícolas (AUGUSTO, 2012).

A ingestão de água ou alimento contaminado seja por homens ou animais causa a dispersão e biocumulação dos agrotóxicos pela cadeia alimentar, contaminando níveis tróficos distantes do alvo do pesticida (ALVES, 2002). Pinto *et al.* (2012) explicaram que a difusão de pesticidas no ambiente se dá geralmente por duas formas: perdas diretas e percolação. Embora exista infiltração dos pesticidas no solo, somente uma parte chega a contaminar as águas subterrâneas e superficiais.

As perdas diretas causadas pelo manuseio impróprio de pesticidas antes ou depois das aplicações, são identificadas como a parcela mais significativa da deterioração da qualidade das fontes naturais de água (DUBUS *et al.*, 2000).

Os vazamentos a partir de transporte dos produtos, operação e lavagem de equipamentos de pulverização também são importantes fontes poluidoras (CARTER, 2000 *apud* HAI *et al.*, 2012), bem como, o esgoto gerado em instalações de lavagem de vegetais e fábricas de pesticidas.

De acordo com os dados da Agrow Report (2007), os tipos de agrotóxicos com maior taxa de produção no mundo são aqueles destinados ao combate de ervas daninhas, correspondendo a 48% da produção mundial.

3.2 Classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são classificados com base em suas aplicações na agricultura, animais, e seres humanos, e são divididos em inseticidas, herbicidas e fungicidas (HARBHAJAN, 2006). Podem ser classificados também de acordo com a sua persistência, que representa o tempo necessário para que tenha sua eficácia reduzida à metade depois da aplicação (SINITOX, 1996).

Carter (2000) escreveu em seu trabalho que os pesticidas são classificados em: fungicidas (combatem fungos), inseticidas (combatem insetos), herbicidas (combatem ervas daninhas), raticidas (combatem de roedores), acaricidas (combatem a diversos tipos de ácaros), nematicidas (combatem nematoides), moluscocidas (combatem moluscos), fumigantes (combatem formigas).

Dentro do grupo dos inseticidas, são encontrados os seguintes grupos químicos: organofosforados, organoclorados, carbamatos e piretróides, dentre os fungicidas os grupos

químicos são: etileno-bis-dicarbonatos, trifenil estânico, captan e hexaclorobenzeno e dentre o grupo dos herbicidas os grupos químicos são: fenoxiacéticos, dipiridilos e bupiridilos (HARBHAJAN, 2006).

O contato humano com agrotóxicos pode causar intoxicação ocasionando sérios danos à saúde, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Sintomas de intoxicação por agrotóxicos

Classificação	Sintomas da intoxicação aguda	Sintomas da intoxicação crônica
Inseticidas	Fraqueza, cólica abdominal, vômito, espasmos musculares, convulsão, náusea, contrações musculares involuntárias, irritação das conjuntivas, espirros, excitação.	Efeitos neurológicos retardados, alterações cromossomais, dermatites de contato, arritmias cardíacas, lesões renais, neuropatias periféricas, alergias, asma brônquica, irritação das mucosas, hipersensibilidade.
Fungicidas	Tonteira, vômito, tremores musculares, dor de cabeça, dificuldade respiratória, hipertermia, convulsão.	Alergias respiratórias, dermatites, doença de Parkinson, cânceres, teratogênese, cloroacnes.
Herbicidas	Perda de apetite, enjoo, vômito, fasciculação muscular, sangramento nasal, fraqueza, desmaio, conjuntivites.	Indução da produção de enzimas hepáticas, cânceres, teratogênese, lesões hepáticas, dermatites de contato, fibrose pulmonar.

Fonte: Peres e Moreira (2003).

Quanto a classificação química os agrotóxicos podem ser divididos em compostos orgânicos ou inorgânicos. Os orgânicos constituem um grupo de maior importância, sendo divididos em sintéticos e naturais (SUCEN, 2001). Além disso, a literatura destaca que os agrotóxicos são constituídos de princípios ativos, no qual:

[...] os princípios ativos dos agrotóxicos descrevem os compostos responsáveis pela atividade biológica desejada. O mesmo princípio ativo pode ser vendido sob diferentes formulações e diversos nomes comerciais, e também podemos encontrar produtos com mais de um princípio ativo [...] (BRAIBANTE e ZAPPE, 2012, p.13).

Os agrotóxicos quando em contato com a água causam graves danos ao sistema metabólico dos peixes além de ocasionar o desequilíbrio desse ecossistema (AGBOHESSI *et al.*, 2015). Entretanto, segundo Serra *et al.* (2003), a exposição ao paraquat não acarreta perigo para a saúde, desde que sejam obedecidas as medidas de segurança para a manipulação desse pesticida. Peres e Moreira (2003) ressaltaram que alguns agrotóxicos podem causar danos ao ser humano em decorrência de sua dose letal, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos a partir da dose letal (DL 50)

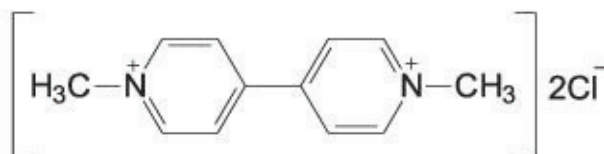
Classe toxicológica	Toxicidade	DL50 (mg/Kg)
I	Extremamente tóxico - Vermelho	≤ 5
II	Altamente tóxico - Amarelo	Entre 5 e 50
III	Moderadamente tóxico - Azul	Entre 50 e 500
IV	Levemente tóxico - Verde	Entre 500 e 5.000

Fonte: Adaptado Peres e Moreira (2003).

3.3 Paraquat

O paraquat é um herbicida de contato não seletivo utilizado em mais de 120 países, incluindo o Brasil (SRINIVASAN, 2004). Destaca-se que na América do Sul existe uma utilização intensa desse herbicida, isso em decorrência da agricultura dos países sul-americanos. Em regiões de desenvolvimento agrícola, com plantações elevadas, o paraquat é a principal fonte de poluição dos recursos hídricos e do solo (SOROLLA *et al.*, 2012). Na Figura 2 está apresentada a estrutura molecular do paraquat.

Figura 2 - Estrutura molecular do paraquat



Fonte: Yao *et al.* (2013).

Yao *et al.* (2013) relataram que o paraquat é um herbicida pertencente ao grupo dos bipyridilos, que são compostos quaternários nitrogenados e estruturalmente são cátions bivalentes, altamente solúveis em água. O paraquat é um herbicida de contato não seletivo, cuja ação é prejudicar somente as folhas e o caule, inibindo o processo fotossintético, interrompendo assim a vida normal da planta (JASZEK *et al.*, 2006).

Sua classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental é II (Muito Perigoso) e sua classe toxicológica é de tipo I (Altamente Tóxico) (ANVISA, 2005). Em geral, é conhecido e comercializado como gramoxone, gramocil, agroquat, gramuron, paraquat e paraquol, ou também como constituinte em misturas com outros princípios ativos, como no secamato (SERRA, DOMINGOS e PRATA, 2003).

As propriedades físico-químicas do paraquat estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do paraquat

Propriedades físico-químicas do paraquat	
Nome químico	1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂
Massa molar	257,16 g/mol
Toxicologia	DL50 em humanos é aproximadamente 35 mg/Kg
pH	6,5 – 7,5
Densidade	1,25 g/cm ³ , sólido
Ponto de fusão	175 – 180 °C (Decompõe-se a 300 °C)
Ponto de ebulição	300 °C
Solubilidade em água	700 mg/L a 20 °C

Fonte: ANVISA (2009).

O paraquat tem longa vida no ambiente devido a sua baixa biodisponibilidade, por ser resistente a degradação por micro-organismos e decomposição na presença de luz (YAO *et al.*, 2013). A decomposição foto-química e microbiológica promove a fragmentação molecular, formando diversos compostos como o ácido hidroxí-4-picolínico, a N-formilglicina, o 4,4'-bipiridil, o íon 4-carboxi-1-metilpiridona, oxalato e succinato (ADHOUM e DHAOUADI, 2009).

Na atuação do paraquat nos vegetais é destacado que:

[...] o paraquat age na presença de luz, desidratando as partes verdes de todas as plantas com as quais entra em contato. Após a aplicação, a penetração ocorre quase imediatamente. O local de ação do paraquat é o cloroplasto contendo os sistemas fotossintéticos das plantas que absorvem a energia luminosa usada para produzir açúcares. Este herbicida é conhecido por agir no sistema da membrana fotossintética, chamado Fotossistema I. Os elétrons livres do Fotossistema I reagem com o íon do Paraquat resultando na forma de radical livre. O oxigênio rapidamente reconverte esse radical e nesse processo produz superóxido, altamente reativo, que ataca os ácidos graxos insaturados das membranas, rapidamente abrindo e desidratando as membranas e tecidos das células [...]. (MARTINS, 2013, p. 177).

O paraquat é um composto extremamente tóxico, podendo causar intoxicações fatais em humanos e animais. Os pulmões são os primeiros órgãos atingidos pela toxicidade do paraquat afetando todas as vias orais, sendo a mais letal e menos tratável (ROEDE e MILLER, 2014).

O Paraquat é um agente neurotóxico muito empregado, com ação contribuinte ao Mal de Parkinson e de acordo com estudos a exposição experimental ao agrotóxico demonstra ser capaz de induzir a perda significativa de neurônios dopaminérgicos do Sistema nervoso Central (SAUR *et al.*, 2009).

3.4 Utilização de fungos no processo de biorremediação e no tratamento biológico de águas residuárias

Os fungos são agentes muito importantes na ciclagem de nutrientes nos ecossistemas (ESPOSITO E AZEVEDO, 2010). Pertencem ao Domínio Eukarya e são heterótrofos e eucariotos. Os esporos, normalmente, são sua forma de reprodução e pode ser assexuada ou sexuada.

As utilizações de fungos filamentosos nos processos de biorremediação vêm crescendo nas últimas décadas em virtude do alto potencial degradativo, bioassortivo (metais e corantes) e dos mecanismos de resistência em condições ambientais adversas (CONCEIÇÃO, 2005). Quanto a reprodução eles podem crescer na forma filamentosa ou *pellets*. Os pellets se formam a partir de uma única célula, nas quais as estruturas de hifas se unem formando camadas pequenas (PAMBOUKIAM, 1997).

Lemos *et al.* (2008) ressaltaram que os fungos são encontrados na natureza em ambientes variados, pois são organismos capazes de sobreviver em diversas condições, possuem natureza saprofítica ou parasitária e em sua maioria são aeróbios, podendo ser unicelulares (leveduras) ou pluricelulares (fungos filamentosos ou bolores). Sua estrutura é formada por um conjunto de longos filamentos chamados hifas e denominados de micélio. Os fungos formam também pseudomicélio que podem agrupar-se ou justapor-se, porém nunca formando tecidos verdadeiros (SIQUEIRA, 2011).

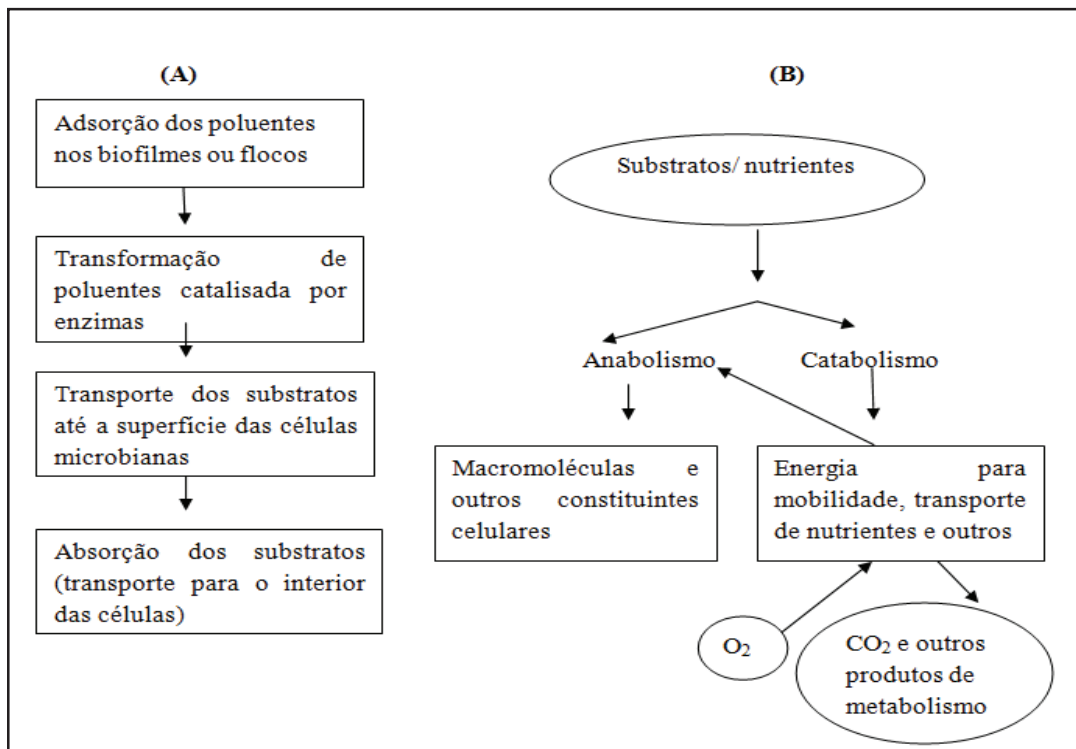
More *et al.* (2010) mostraram a aplicação dos fungos em sistemas de biorremediação, no qual apresentam uma série de características que os tornam eficientes nessa atividade. Algumas características dos fungos para esse processo pode ser citado como parte integrante do seu metabolismo, entre elas, a capacidade de crescer sob as condições de estresse ambiental, bem como o seu modo de crescimento e seu sistema de biodegradação fúngica, realizados por enzimas extracelulares (CHANDER, ARORA, BATH, 2004).

Na pesquisa realizada por Souza (2003) os fungos da podridão branca foram capazes de degradar naturalmente lignina, celulose e hemicelulose. O sistema enzimático destes organismos tem sido estudado na degradação de outras moléculas recalcitrantes (MORE *et al.*, 2010).

Hai *et al.* (2012) também comentaram o uso de alguns fungos e bactérias na remoção de metais pesados de efluentes industriais. Sayer *et al.* (2001) explicaram que um grande número de compostos ligantes e metais são produzidos por estes micro-organismos, como por exemplo, os ácidos orgânicos simples, álcoois, polissacarídeos, ácidos húmicos e fúvico, mucopolissacarídeos e proteínas. Além disso, esses micro-organismos podem absorver os metais presentes na superfície da parede celular e bioacumulá-los em organelas, ou ligá-los a proteínas de seu interior celular (MELO e AZEVEDO, 2008). Alguns fungos apresentam capacidade em absorver metais em baixas concentrações. No entanto altas concentrações de metais podem ser fatais para eles (MORE *et al.*, 2010).

Na Figura 3 estão representadas as etapas da degradação biológica de poluentes orgânicos.

Figura 3 - Etapas envolvidas na remoção (A) e na biodegradação (B) de poluentes orgânicos



Fonte: Peixoto (2014).

Segundo Lemos *et al.* (2008), tratamentos biológicos consistem na utilização de micro-organismos para degradação de poluentes orgânicos ou persistentes. São tratamentos menos onerosos e eficazes para uma vasta gama de contaminantes orgânicos. O tratamento consiste na biotransformação do poluente, pela ação do micro-organismo, que o utiliza como fonte de carbono e energia, resultando na mineralização ou em produtos menos tóxicos (BRAND, 2006). More *et al.* (2010) destacaram que na maioria das vezes o tratamento com fungos é vantajoso em decorrência do baixo custo e de apresentar pequenos impactos negativos no meio ambiente.

Os fungos aparentemente toleram maiores concentrações de produtos tóxicos no microambiente externo do que no seu interior. São capazes de crescer sob condições ambientais de estresse, como em meios com baixos valores de pH, e ainda suportar meios pobres em nutrientes (HARBHAJAN, 2006). Dessa forma realizam o processo de biotransformação, no qual consiste num conjunto de reações catalisadas por enzimas, células ou tecidos de origem animal, vegetal ou microbiana (GIRI *et al.*, 2001). Para Viraraghavan e Fu (2002) uma das vantagens de se trabalhar com biomassa fúngica é que esta pode ser produzida com baixos custos e de forma relativamente simples por técnicas de fermentação.

O crescimento micelial permite que o fungo se desenvolva rapidamente sob o substrato, digerindo-o através da excreção de enzimas extracelulares (LEMOS *et al.*, 2008).

A literatura apresenta alguns trabalhos acerca da remoção biológica de poluentes persistentes. Um exemplo é o trabalho de Lopes *et al.* (2012) que estudou a influência do cossustrato na remoção de nutrientes e de matéria orgânica de água residuária sintética contendo fenol, por uso de reator com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400. O estudo foi realizado em duas fases, no qual o fungo foi imobilizado em meio suporte e usou-se erlenmeyers contendo solução de nutrientes e manta de polipropileno. Foram utilizados reatores em bateladas sequenciais, nas quais as variáveis monitoradas foram pH, amônia, nitrito, nitrato, fósforo total, ortofosfato, fenol e DQO.

Os reatores foram alimentados com concentrações diferentes de glicose. No reator com alimentação de 5g.L⁻¹ de glicose a matéria orgânica bruta foi removida em 87%. Em todos os ciclo o pH tendeu a neutralidade com valor final médio de 6,9. A remoção final média da amônia foi 58%, nitrato 74%, fósforo total 73%, ortofosfato 67% e fenol 77%. No reator com 1g.L⁻¹ de glicose a remoção final de matéria orgânica bruta foi de 59%. O pH tendeu a aumentar com valor médio final de 5,8. Não houve eficiência quanto à remoção de amônia e nitrato.

Silva *et al.* (2012) realizou análises laboratoriais para verificar a remoção de fenol por *Aspergillus ornatos* em reatores biológicos, encontrando remoção de 86,5% do poluente nos reatores com fungo (RF). O fungo foi isolado de um efluente de indústria de refinaria de petróleo. A sacarose foi utilizada como cossustrato em quatro concentrações. Foram montados 24 reatores, sendo 12 do tipo controle e 12 com fungos. O pH inicial do reator controle foi 5. Já nos reatores com fungo o pH e a DQO diminuíram e os sólidos suspensos voláteis (SSV) sofreram pouca variação.

Martins *et al.* (2009) avaliaram a biodegradação de atrazina em reatores em batelada aerada, com inóculo de *Aspergillus niger* AN 400. Os reatores foram divididos em três lotes: reatores de controle (RC), reatores com fungos (RF), reatores com fungo e glicose (RFG). O experimento foi realizado em cinco dias. Os parâmetros analisados foram: pH, DQO, nitrito, nitrato, amônia e atrazina. A remoção de atrazina foi de 60% nos reatores com fungo no 3º dia de operação.

Vilar *et al.* (2012) que realizaram um tratamento biológico e físico de efluente contendo pesticidas alcançaram remoção de 54% de matéria orgânica expressa na forma de DQO, utilizando um reator com biomassa imobilizada no tratamento biológico. Logo em

seguida, foi realizado o tratamento físico por meio de processos oxidativos avançados, no qual apresentou remoção de matéria orgânica expressa na forma de DQO de 98%.

Com isso o tratamento de efluentes contendo pesticidas apresentou-se mais eficiente ao utilizar esse processo combinado de tratamento.

3.5 Classificações dos corpos de água e instrumentos normativos relacionados às condições e padrões de lançamento de efluentes.

A legislação ambiental brasileira aborda alguns aspectos legais para as classificações dos corpos de água bem como para padrões de lançamentos de efluentes. No âmbito Federal a Resolução CONAMA nº 357/2005 (complementada e alterada pelas Resoluções 410/2009 e 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. A resolução citada apresenta os padrões de qualidade da água para consumo humano após tratamento, como descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Padrões de qualidade da água para consumo humano descritos na Resolução CONAMA 357/2005

Parâmetros	Valores
pH	6,0-9,0
OD	Em qualquer amostra, não inferior a 5 mg.L ⁻¹ O ₂
DBO ₅	20°C até 5 mg/L O ₂
Nitrogênio Amoniacal Total	2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0
Nitrato	10,0 mg.L ⁻¹ N
Nítrito	1,0 mg.L ⁻¹ N

Fonte: Adaptado da Resolução nº 357 (2005).

A Resolução CONAMA 430/2011 que complementou e alterou a Resolução nº 357/2005, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. A resolução CONAMA 430/2011 no seu Artigo 16 destaca que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis.

A Tabela 5 destaca alguns padrões de lançamentos de efluentes segundo a Resolução CONAMA 430/2011.

Tabela 5 - Padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011

Parâmetros	Valores
pH	5,0-9,0
Temperatura	Inferior a 40°C
DBO ₅	Remoção mínima de 60%

Fonte: Adaptado da Resolução nº 430 (2011).

A nível Estadual, a Portaria da SEMACE nº 154/2002 dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. O Artigo 4º da Resolução citada destaca que as indústrias ou qualquer fonte poluidora localizadas em áreas não dotadas de rede pública de esgoto provida de sistema de tratamento, deverão possuir estação de tratamento própria, de maneira a atender aos padrões de qualidade dos cursos de água estabelecidos em função de sua classe, segundo seus usos preponderantes. A Tabela 6 apresenta algumas características desses efluentes e seus limites máximos aceitáveis para indústrias que possuem sistema de tratamento próprio.

Tabela 6 - Parâmetros de lançamentos de efluente segundo Portaria SEMACE nº 154/2002

Parâmetros	Valores
pH	5-9
Temperatura	Inferior a 40° C
DQO	200 mg.L ⁻¹
DBO	60 mg/L sob condições controladas > 3,0 mg.L ⁻¹
Amônia Total	5,0 mg.L ⁻¹
Compostos organoclorados como pesticidas, solventes, etc.	0,05 mg.L ⁻¹

Fonte: Adaptado da Portaria nº 154 (2002).

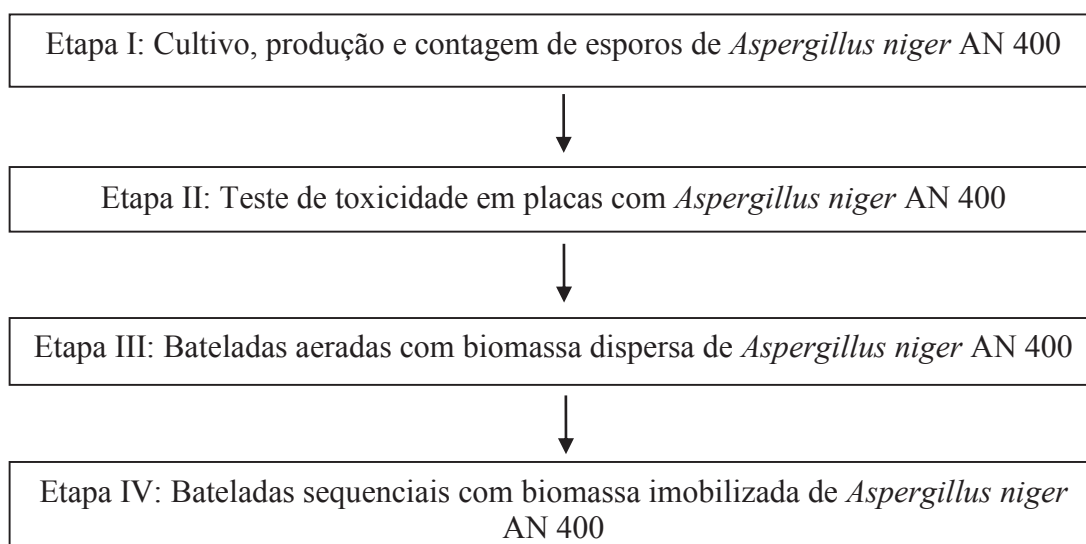
Com relação a variável amônia total, a Portaria da SEMACE nº 111 de 2011 alterou a Portaria nº 154/2002, no qual o valor máximo permitido da amônia total passou de 5,0 mg.L⁻¹ para 20 mg.L⁻¹, ressaltando que somente poderá ser lançado, direta ou indiretamente, nos corpos de água, desde que o responsável pelo lançamento assuma o controle rígido do parâmetro pH, mantendo-o dentro dos níveis aceitáveis (pH < 8).

4 MATERIAS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). O poluente escolhido foi o paraquat em decorrência do seu grau de poluição e persistência no meio ambiente. A pesquisa foi dividida em quatro etapas: Cultivo, produção e contagem de esporos de *Aspergillus niger* AN 400; Teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN 400; Operação em bateladas aeradas com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN 400 e Operação em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

Na Figura 4 está apresentado o fluxograma das etapas estudadas.

Figura 4 - Fluxograma das etapas estudadas durante a pesquisa



Fonte: Autor (2015).

4.1 Reagentes

Para a realização das análises desta pesquisa foram utilizados os reagentes listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Reagentes utilizados nos experimentos ao longo da pesquisa

REAGENTES	FORNECEDOR
Ágar Sabouraud Dextrose	BioAmerica – Inc
Glicose ($C_6H_{12}O_6$)	Cromoline Química Fina LTDA
Sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Nitrato de sódio ($NaNO_3$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Fosfato de Potássio dibásico anidro (K_2HPO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	VETEC Química Fina LTDA
Sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 7H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Ácido molibídico (H_2MoO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato de manganês ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$)	VETEC Química Fina LTDA
Sulfato de zinco ($ZnSO_4$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Etanol (C_2H_5OH)	ISOFAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Peptona	ISOFAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Extrato de levedura	VETEC Química Fina LTDA
Rosa bengala ($C_{20}H_2Cl_4I_4Na_2O_5$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Extrato de carne	VETEC Química Fina LTDA
Corante Índigo carmim ($C_{16}H_8O_8N_2S_2Na$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Hidrossulfito de sódio ($Na_2S_2O_4$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA

Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Ácido bórico (H_3BO_3)	Cromoline Química Fina LTDA
Cloreto Ferroso Tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de zinco (ZnCl_2)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de manganês (II) tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cobre (II) di-hidrato ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de alumínio Hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cobalto (II) hexa hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Fosfato de Potássio monobásico (KH_2PO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Bactoagar	ISOFAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Cloreto de Sódio (NaCl)	Cromoline Química Fina LTDA

Fonte: Autor (2015).

4.2 Cultivo, produção e contagem de esporos de *Aspergillus niger* AN 400

O cultivo e produção da espécie fúngica foram realizados de acordo com os procedimentos descritos em Sampaio (2005), tendo sido o *Aspergillus niger* AN 400 cultivado em placa de Petri com meio de cultura Ágar Sabouraud Dextrose, acrescido de 1 mg.L^{-1} da solução de Vishniac por litro de meio de cultura, como fonte de nutriente, cuja a composição está apresentada na Tabela 8.

Após a solidificação do meio de cultura, os esporos foram inoculados nas placas, e estas foram mantidas sob temperatura de 28°C por sete dias, período após o qual foi verificado o crescimento dos fungos.

Após o período de incubação nas placas, os esporos de *Aspergillus niger* AN 400 foram removidos com o auxílio de alça de Drigalsky estéril com 4 mL.L⁻¹ de solução de Tween 80 o que resultou numa suspensão de esporos, que foi retirada da superfície das placas com o uso de pipeta automática, previamente esterilizada e transferidos para tubos de ensaio.

Tabela 8 - Composição química da solução de Vishniac

Composição	g.L ⁻¹ de solução
EDTA	10,0
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	4,40
MnCl ₂ . 4H ₂ O	1,00
CoCl ₂ . 6H ₂ O	0,32
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ . 4H ₂ O	0,22
CaCl ₂ . 2H ₂ O	1,47
FeSO ₄ . 7H ₂ O	1,00

Fonte: Sampaio (2005).

Para a contagem de esporos foi preparada uma solução de esporos utilizando 50 µL da suspensão previamente agitada em agitador tipo Vórtex, acrescida de 950 µL de solução de Tween 80, resultando em diluição de 1:20.

Em seguida foram transferidos para a câmara de Neubauer, 20 µL da solução preparada, na qual procedeu-se à contagem dos esporos em microscópio óptico Bioval com aumento de 400 vezes. Para o cálculo do número de esporos foi empregada a Equação 1.

$$(\text{Esporos.mL}^{-1} = \text{esporos contados} \times \text{diluição} \times 2,5 \times 10^5). \quad (\text{Equação 1})$$

4.3 Teste de toxicidade do paraquat ao *Aspergillus niger* AN 400

Após o cultivo, produção e contagem de esporos de *Aspergillus niger* AN 400, foi realizado o teste de toxicidade para avaliar visualmente o efeito do pesticida paraquat sobre o crescimento do fungo estudado. Esse teste avaliou em qual maior concentração desse poluente este fungo poderia crescer em até 7 dias.

O teste foi realizado em duplicata, onde foram preparados 12 placas de Petri com cultura Agar Sabouraud Dextrose para o paraquat com concentrações variadas de 30 mg.L⁻¹,

75 mg.L⁻¹, 150 mg.L⁻¹, 300 mg.L⁻¹, 400 mg.L⁻¹, e 750 mg.L⁻¹, além do controle que não possuía o pesticida. A concentração de esporos de *Aspergillus niger* AN 400 inoculados por placa foi 2x10⁶ esporos/mL. As placas foram incubadas numa estufa microbiológica a 28°C durante sete dias a fim de se verificar o crescimento do fungo.

4.4 Composição da água sintética dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa

A composição da água dos reatores controle (RC) foi água de torneira, 1 mL.L⁻¹ de Vishniac e 30 mg.L⁻¹ de Paraquat para um volume reacional de 1 L. Nos reatores com fungo (RF) foi água de torneira, 1 mL.L⁻¹ de Vishniac, 30 mg.L⁻¹ de Paraquat e 2x10⁶ esporos/ mL.L⁻¹ de fungo *Aspergillus niger* AN 400 para um volume reacional de 1 L. Para os reatores com fungo e glicose a composição da água foi água de torneira, 1 mL.L⁻¹ de Vishniac, 30 mg.L⁻¹ de paraquat e 2x10⁶ esporos/ mL.L⁻¹ de fungo *Aspergillus niger* AN 400 e 0,5 g.L⁻¹ de glicose para um volume reacional de 1,0 L.

4.5 Montagem dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa

Foram utilizados reatores de vidros com volume total de 1,5 L tendo cada um recebido 1 L de água sintética. Os reatores foram montados em duplicatas, nos quais 18 eram reatores de controle (RC), 18 reatores com fungo (RF) e 18 eram reatores com fungo e glicose (RFG), totalizando 54 reatores (Figura 5). Os tempos reacionais (TR) foram 0,5 dia, 1 dia, 2 dias, 5 dias, 10 dias, 15 dias, 20 dias, 25 dias e 30 dias.

Figura 5 - Reatores RC, RF e RFG em bateladas aeradas com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

4.6 Operação dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa e variáveis analisadas

A operação dos reatores abrangeu um período de 30 dias, ao longo dos quais foram desmontados em cada tempo reacional definido.

Foram feitas análises para determinação da concentração de matéria orgânica em termos de DQO, pH, sólidos suspensos voláteis (SSV), nitrito, nitrato, amônia e paraquat. Todas as análises seguiram a metodologia descrita por APHA (2005), à exceção da determinação do paraquat que foi por análise colorimétrica descrita no Método AOAC 969.09 (2000), configurada por meio da reação entre ditionito de sódio 1%, preparado em solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ e soluções contendo paraquat. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro num comprimento de onda de 600 nm.

4.7 Imobilização da biomassa fúngica para a operação do RBS aeradas

A imobilização da biomassa foi realizada de acordo com os procedimentos descritos em Sampaio (2005), tendo-se usado cubos de poliuretano (meio suporte) com 1 cm de aresta, totalizando 15 g, procedendo-se ao acondicionamento dos mesmos em três redes de polietileno para posterior introdução no reator (Figura 6). O meio suporte foi esterilizado em autoclave a 121°C durante 15 minutos. Segundo Covizzi *et al*, (2007) a utilização de suportes porosos como a espuma de poliuretano apresenta alta resistência mecânica, além de serem inertes.

Figura 6 - Imobilização da biomassa fúngica dentro do reator nas bateladas sequenciais



Fonte: Autor (2015).

Em seguida, foi inoculado 2×10^6 esporos/ mL da suspensão de esporos dentro do reator que já continha as espumas de poliuretano (15 g) esterilizadas, e meio de crescimento. O reator permaneceu sob aeração durante 24 horas, sendo alimentado com o referido meio de crescimento, durante 7 dias, até a formação do biofilme na superfície do material suporte. Após esse período, o reator foi operado em regime de bateladas sequenciais. Os Macronutrientes adicionados para composição da água residuária estão representados na Tabela 9.

Tabela 9 - Macronutrientes adicionados para composição da água residuária

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO g.L ⁻¹
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5
NaNO ₃	0,25
KH ₂ PO ₄	0,20
MgSO ₄	0,25
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,01
CuSO ₄ .7H ₂ O	0,08
H ₂ MoO ₄	0,05
MnSO ₄ .5H ₂ O	0,05
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,05
ZnSO ₄	0,04
C ₆ H ₁₂ O ₆	0,5

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Após o preparo do meio sintético, este foi transferido para o reator RBS e inoculou-se a solução de esporos, na concentração de 2×10^6 esporos/ mL. A imobilização teve duração de 7 dias, e a cada três dias o meio sintético era trocado para melhor crescimento do fungo, conforme descrito em Rodrigues e Marinho (2012).

4.8 Montagem e operação do RBS com biomassa fúngica imobilizada

A água sintética foi preparada com água de torneira, acrescida de 1 mL.L⁻¹ de Vischiniac (solução de nutrientes), 0,5 g.L⁻¹ de glicose e o pesticida paraquat na concentração de 30 mg.L⁻¹. O reator consistia de um recipiente de vidro que apresentava volume total de 5 L e volume útil de 4 L, vedado com tampa plástica específica. O ar era fornecido por mini-compressores e a alimentação foi a partir da água sintética preparada.

O reator foi operado com TR (tempo de reação) de 8 dias, 48, 24 e 12 horas, sendo que para cada TR foram realizados 10 ciclos. No início de cada ciclo a água sintética era renovada. O volume amostral retirado em cada ciclo para a realização das análises de DQO, pH e paraquat não comprometia os 10% do volume útil do reator por ciclo estudado. As análises foram feitas de acordo com os métodos descritos por APHA (2005).

4.9 Microscopia

No final das bateladas sequenciais com biomassa imobilizada foram realizadas análises microbiológicas do biofilme onde eram retiradas amostras do meio suporte (espumas de poliuretano) que possuía biomassa fúngica aderida. O procedimento de remoção da biomassa fúngica do meio suporte ocorreu em erlenmeyer contendo solução salina e pérola de vidro, que foram introduzidas com o intuito de aumentar o atrito através da agitação promovida por meio do Vórtex.

Após o desprendimento da biomassa fúngica do meio suporte, a mesma foi preparada e submetida ao crescimento em placas de Petri, visando a comprovação da presença da espécie fúngica inicialmente inoculada ou a identificação de outras espécies que poderiam surgir.

A contagem de micro-organismos foi feita com procedimento de diluição em série e plaqueamento em placas de Petri contendo meios seletivos: meio Martin – usado para a contagem de colônias de fungos – e meio Nutriente-ágar – para contagem do número de colônias de bactérias. Além disso, foi adicionado 3µg/mL de estreptomicina, antibiótico usado para evitar contaminação do meio por bactérias.

Os constituintes do meio Martin e a composição do meio Nutriente-ágar estão descritos nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 - Nutrientes constituintes do meio Martin

Compostos	Concentração (mg.L⁻¹) 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 (2015).

Tabela 11 - Componentes do Nutriente-ágar

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

Fonte: Autor (2015).

A amostra da água residuária (10 mL) foi misturada em 90 mL de solução salina (0,89%) em tubos que foram agitados em vórtex por 10 min para posterior retirada de alíquota de 1 mL, a qual foram transferidas para 9 mL de solução salina e, desta forma, o mesmo procedimento foi realizado sucessivamente até obter-se concentrações de 10⁻¹; 10⁻²; 10⁻³; 10⁻⁴ e 10⁻⁵.

Em seguida, as diluições em série obtidas foram plaqueadas nos meios seletivos de Martin e Nutriente – Ágar, com ajuda de alça de Drigalski. As placas foram mantidas à temperatura ambiente durante 7 dias, onde se prosseguiu com a contagem de colônias 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.

4.10 Ensaio de adsorção do meio suporte do reator em bateladas sequenciais aeradas com biomassa fungica imobilizada

Foi utilizado para o ensaio de adsorção um frasco de vidro de 4L, onde foram adicionados 15 g de espuma de poliuretano, com aresta de 1cm, previamente secos e água contendo o pesticida paraquat a uma concentração de 30 mg.L⁻¹.

A capacidade máxima de adsorção do pesticida na espuma de poliuretano foi monitorada a partir da sua concentração inicial e final, no meio, durante um período de 35 minutos, sendo retiradas alíquotas nos tempos de 0, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 minutos, não ultrapassando 10% do volume reacional.

A equação 2 foi utilizada para encontrar a massa total de paraquat adsorvido no material suporte.

$$(mg) = (C_0 - C_e) \times V \text{ (mg.L)} \quad \text{(Equação 2)}$$

Sendo,

mg: Massa de paraquat adsorvida

C₀: Concentração de paraquat afluente (mg.L⁻¹);

C_e: Concentração de paraquat no efluente (mg.L⁻¹);

V: Volume (L)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

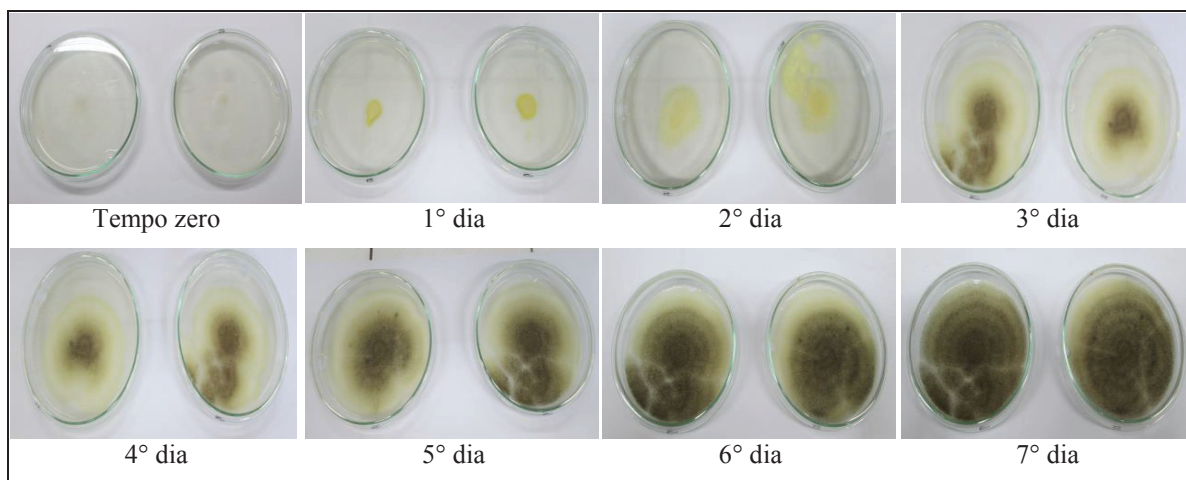
5.1 Toxicidade do paraquat ao *Aspergillus niger* AN 400

O teste de toxicidade em placas mostrou que a espécie *Aspergillus niger* AN 400 cresceu em todas as concentrações testadas (30 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹, 150 mg.L⁻¹, 300 mg.L⁻¹, 400 mg.L⁻¹, 750 mg.L⁻¹), além do controle que não possuía o paraquat. Após o 1º dia de incubação foi verificado o crescimento discreto de esporos de *Aspergillus niger* AN 400 no controle e nas concentrações de 30 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹.

No 6º dia de incubação verificou-se a presença de esporos de fungos nas placas com concentração de 300 mg.L⁻¹, 400 mg.L⁻¹ e 750 mg.L⁻¹. Nesse mesmo dia os esporos de fungos começaram a se espalhar pela superfície das placas de Petri nas mesmas concentrações em que cresceram após as 24 horas de incubação (30 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹).

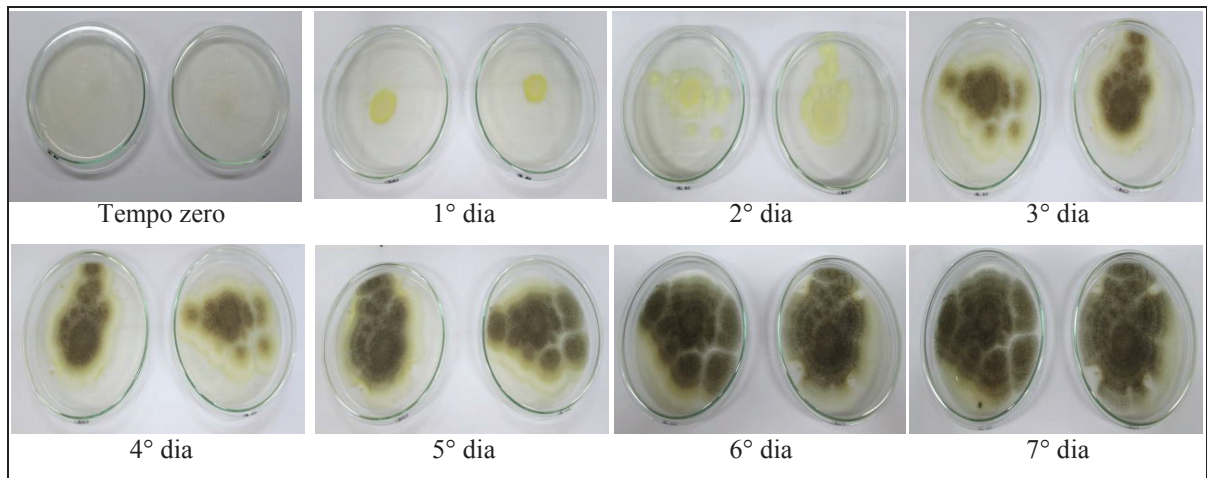
O crescimento dos fungos sobre a superfície das placas ao longo do teste de toxicidade está representado nas Figuras 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

Figura 7 - Visualização do crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no teste de toxicidade sem paraquat



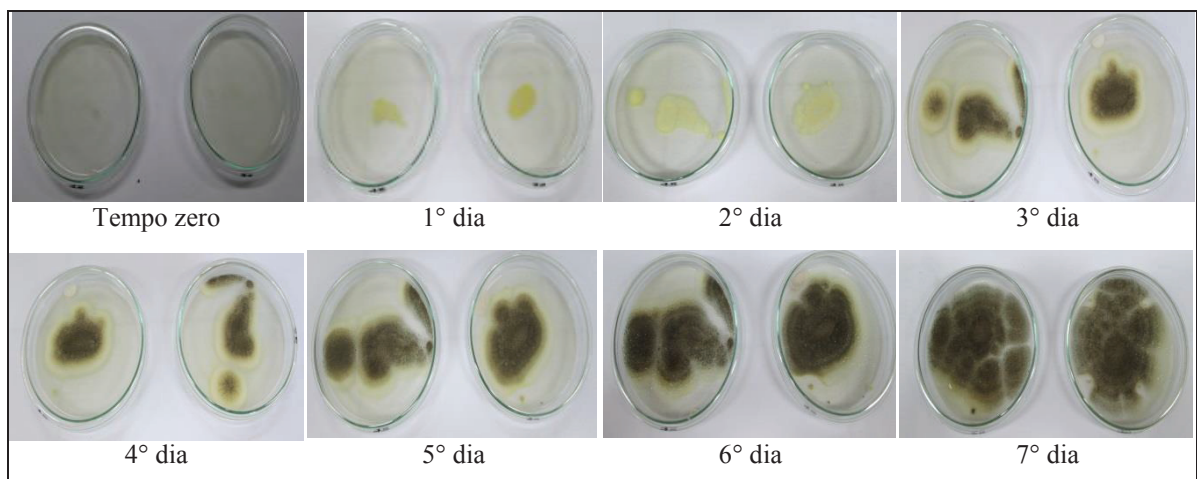
Fonte: Autor (2015).

Figura 8 - Visualização do crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no teste de toxicidade com 30 mg.L⁻¹ de paraquat



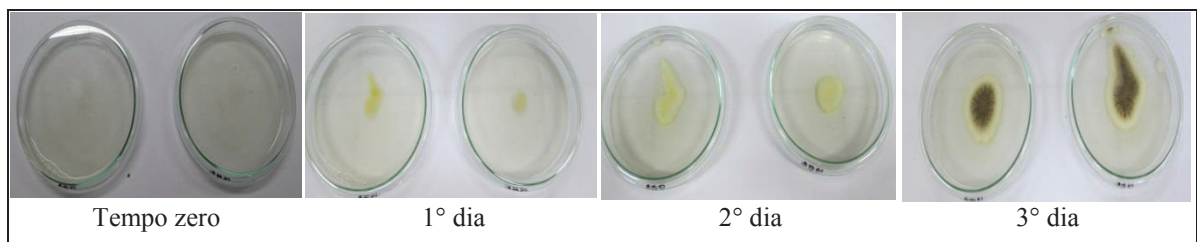
Fonte: Autor (2015).

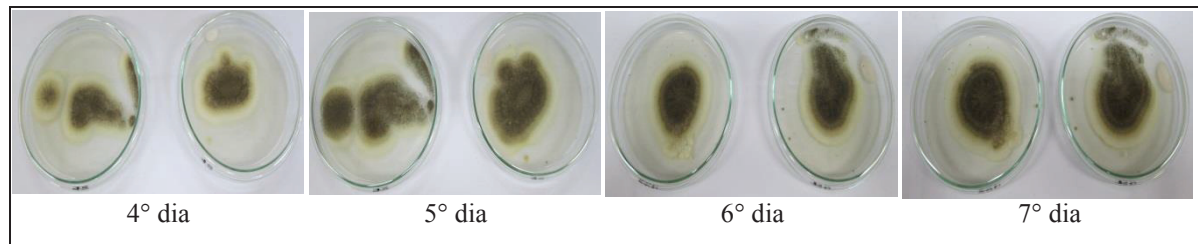
Figura 9 - Visualização do crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no teste de toxicidade com 75 mg.L⁻¹ de paraquat



Fonte: Autor (2015).

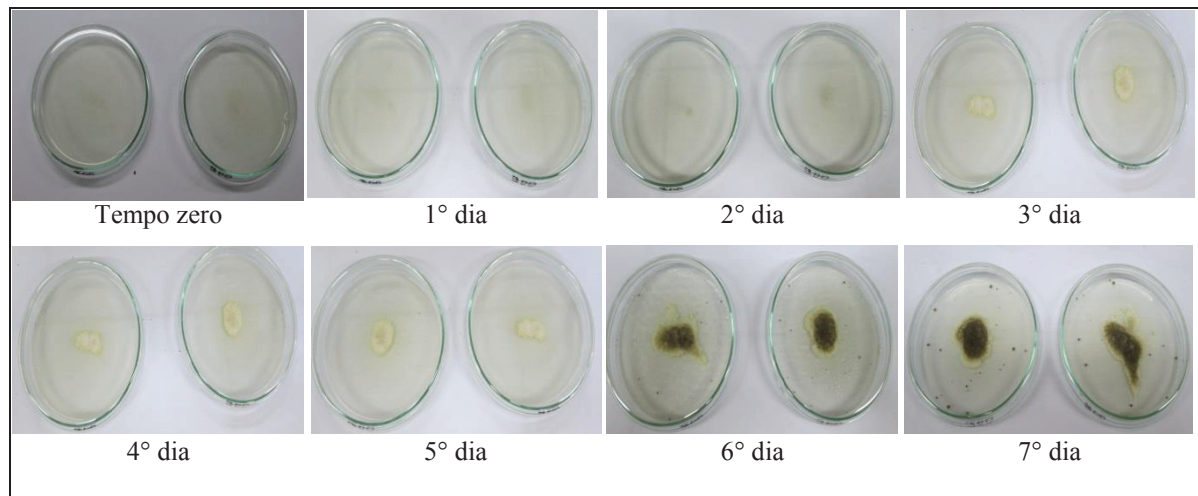
Figura 10 - Visualização do crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no teste de toxicidade com 150 mg.L⁻¹ de paraquat





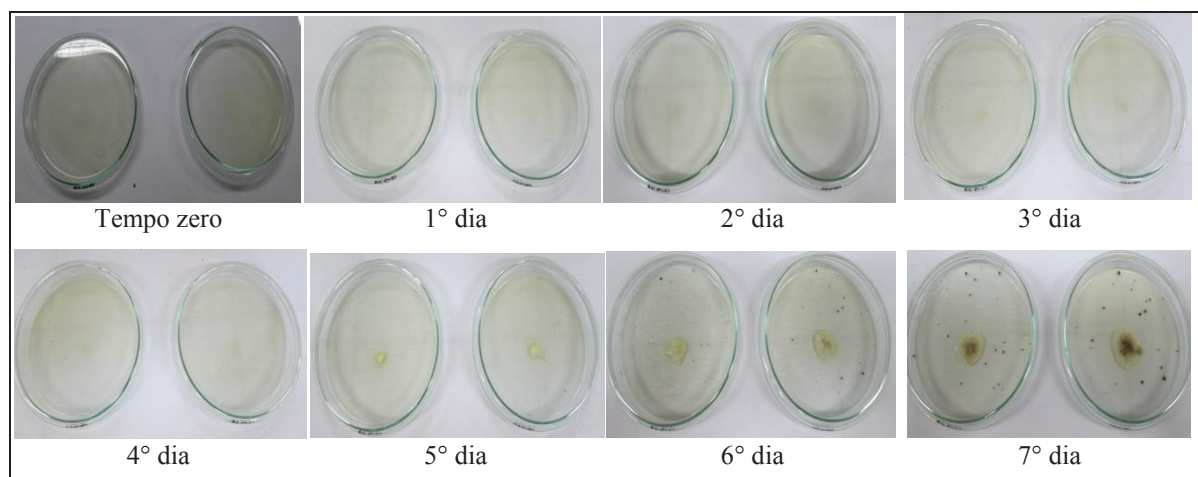
Fonte: Autor (2015).

Figura 11 - Visualização do crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no teste de toxicidade com 300 mg.L⁻¹ de paraquat



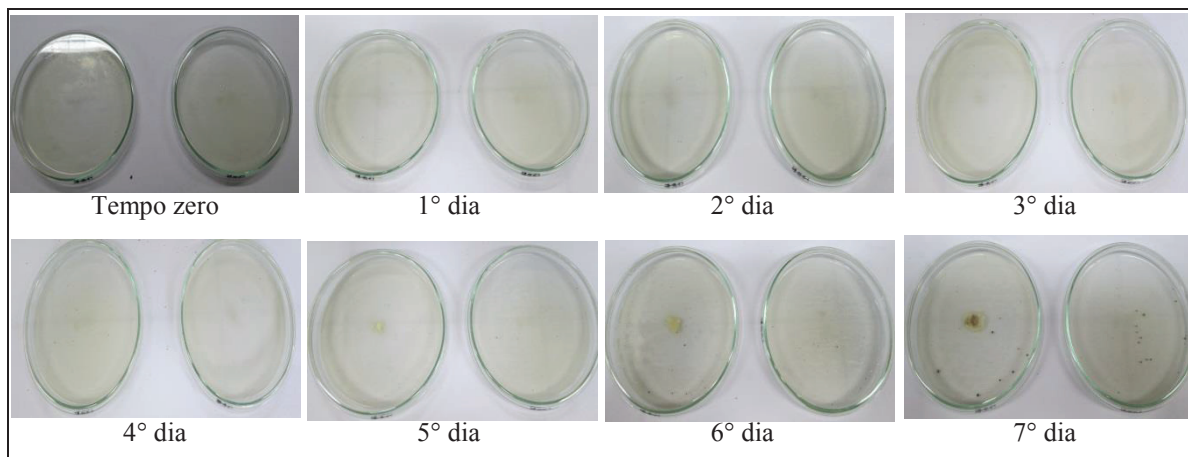
Fonte: Autor (2015).

Figura 12 - Visualização do crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no teste de toxicidade com 400 mg.L⁻¹ de paraquat



Fonte: Autor (2015).

Figura 13 - Visualização do crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no teste de toxicidade com 750 mg.L⁻¹ de paraquat



Fonte: Autor (2015).

A literatura apresenta alguns trabalhos que estudaram a toxicidade de pesticidas em diversos sistemas com diferentes metodologias.

Koutsotoli *et al.* (2005) testando a toxicidade da *E. coli* ao herbicida atrazina, verificaram que a concentração limite para a inibição do crescimento bacteriano foi de 0,1 mg.L⁻¹ de atrazina, diferentemente de outro trabalho, que testaram a toxicidade do paraquat a mesma bactéria utilizando placas de microdiluição com *E. coli* exposta a várias formulações comerciais de herbicidas, entre elas, o paraquat. A pesquisa relatou que:

[...] após 5 horas de exposição, o herbicida paraquat na concentração de 0,08 mg.L⁻¹ foi o único capaz de impedir a multiplicação de *E. coli*, caracterizado como bacteriostático. O herbicida paraquat foi o mais tóxico para a bactéria *Escherichia coli*, com potencial ação bacteriostática e bactericida. Ao final do período de incubação (10 horas), foi possível estabelecer a seguinte escala decrescente de intoxicação dos herbicidas sobre *E. coli*: Gramoxone > Gliz > Roundup = Fusilade = MSMA = Fortex = Padron = Atranex = Combine = herbitrin = Dual > Siptran = Agimix > DMA > Tordon = Trifluralina [...]. (BOTELHO *et al.*, 2010, p. 1).

Dessa forma, entende-se que o *Aspergillus niger* AN 400 foi mais resistente ao paraquat do que a *Escherichia coli*, uma em vez que a espécie fúngica cresceu em todas as concentrações testadas nesta pesquisa, sendo essas concentrações superiores às utilizadas no teste de toxicidade sobre a bactéria.

Souza Neto (2012) estudou o grau de toxicidade ao fungo *Aspergillus niger* AN 400 de água sintética dopada com a mistura dos pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina. Esse teste foi realizado em duplicata onde foram preparadas 10 placas de Petri

divididas em 5 lotes, no qual cada pesticida apresentava as concentrações de 7,5 mg.L⁻¹, 15 mg.L⁻¹, 22,5 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹. O tempo de incubação nesse teste foi de 216 horas (9 dias). Observou-se que as placas apresentaram crescimento do fungo, entretanto, o menor crescimento ocorreu na placa de 30 mg.L⁻¹, ao contrário desta pesquisa em que o menor crescimento ocorreu na placa de 750 mg.L⁻¹ após 7 dias de incubação.

Silveira (2014) avaliou a capacidade de crescimento do fungo *Aspergillus niger* AN 400 na presença de 2,4-Dinitrofenol nas concentrações de 5 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹, 60 mg.L⁻¹, 80 mg.L⁻¹, 90 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹, 200 mg.L⁻¹ e 300 mg.L⁻¹. O tempo de incubação foi de 144 horas (6 dias). Esse teste mostrou que a espécie de *Aspergillus niger* AN 400 foi capaz de se reproduzir em todas as concentrações testadas, como visualizado nesta pesquisa, em que o fungo também foi capaz de crescer em todas as concentrações, embora seu crescimento tenha sido reduzido nas concentrações de 400 mg.L⁻¹ e 750 mg.L⁻¹.

5.2 Operação dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa

Houve uma pequena diminuição da concentração do pesticida nos reatores de controle (RC), no qual a concentração inicial foi de 30,0 mg.L⁻¹ e a final de 27,7 mg.L⁻¹ no último tempo de reação (30 dias).

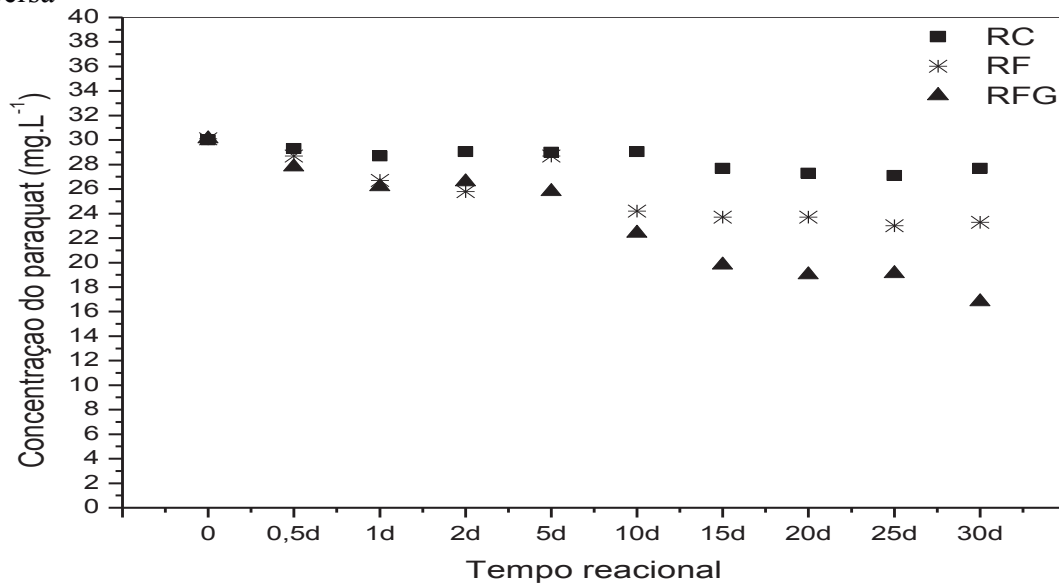
A concentração inicial de paraquat para esta etapa da pesquisa foi escolhida a partir do teste de toxicidade realizado com esse poluente na presença da espécie *Aspergillus niger* AN 400, em que o fungo apresentou o melhor crescimento visual.

Nas Figuras 14 e 15 estão mostradas as variações das concentrações e as eficiências de remoção do paraquat, respectivamente nos reatores RC, RF e RFG com variação dos tempos de reação de 0,5 a 30 dias.

A maior eficiência de remoção nos reatores com fungo (RF) foi de 23% encontrada no último tempo reacional. A concentração inicial do paraquat nos reatores com fungo (RF) foi de 30,1 mg.L⁻¹ e final de 23,3 mg.L⁻¹.

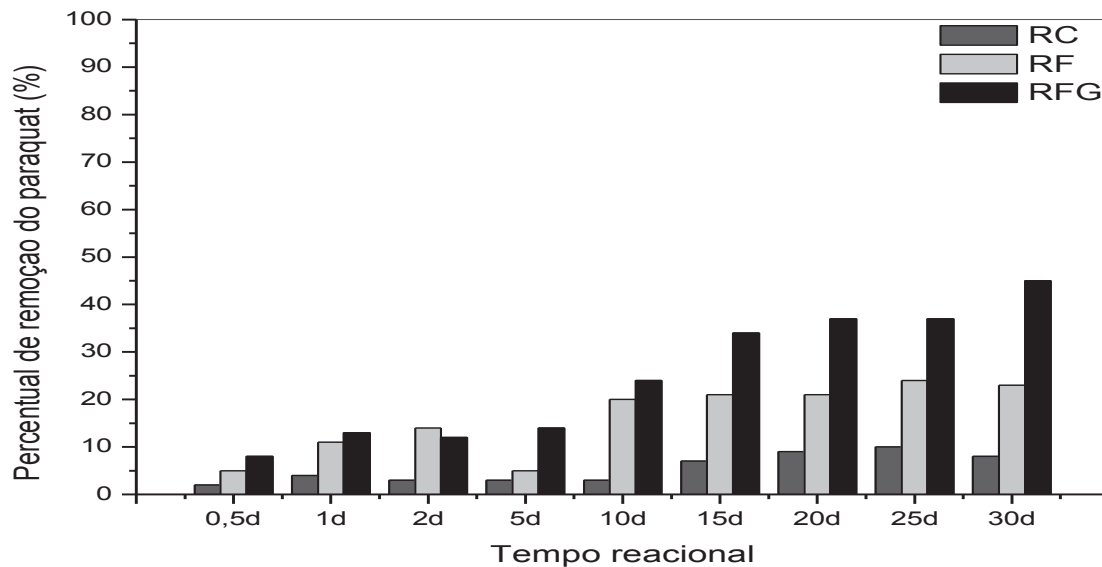
A maior remoção do pesticida ocorreu no reator com fungo e glicose (RFG) com concentração inicial de 30,1 mg.L⁻¹, e final de 16,8 no último tempo reacional, apresentando eficiência de 44% encontrada no 30º dia de operação, no qual foi inferior a remoção do trabalho de Hai *et al.* (2012) que alcançaram remoção da atrazina de águas residuárias no valor de 98% com 14 dias de operação, usando uma cultura mista de bactérias e fungos.

Figura 14 - Variação da concentração do paraquat (mg.L^{-1}) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Figura 15 - Percentuais de remoção do paraquat (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Observou-se que na maioria dos TR estudados as remoções mais elevadas aconteceram nos reatores RFG, à exceção do TR de 2 dias. Essa predominância de remoção nos RFG, provavelmente, foi decorrente da presença do substrato primário – glicose, uma vez que, a presença de um substrato primário ativa o sistema enzimático dos fungos, diminuindo a fase *Lag* de crescimento, alcançando mais rapidamente a fase *Log*, e por consequência aumentando a velocidade de consumo do poluente (SAMPAIO, 2005). Segundo Sumathi e

Manju (2000) para que os fungos removam de forma mais eficiente os compostos persistentes é necessário à presença do cossustrato no sistema.

Silveira (2014) também alcançou maior remoção do 2,4 dinitofenol nos reatores que continham glicose com valor de 23,5%. A autora, da mesma forma que realizado nesta pesquisa, inoculou o *Aspegillus niger* AN 400 em reatores em bateladas com biomassa dispersa, usando a glicose como cossustrato na concentração de 0,5 g.L⁻¹. Nos reatores com fungo (RF) esse percentual foi menor, apresentando valor de 11,7% e reforçando a necessidade de um cossustrato para degradar o 2,4 dinitofenol.

Peralta *et al.* (2010) quando estudaram a produção de enzimas ligninolíticas pelo fungo *Ganoderma lucidum* para a remoção biológica dos pesticidas bentazon e diuron, observaram que os micro-organismos foram resistentes aos mesmos, embora o grau de resistência não tenha sido o igual, pois foram utilizadas as concentrações de 20 mg.L⁻¹ e 80 mg.L⁻¹ para bentazon e diuron, respectivamente. Foi observado durante as primeiras 48 horas de operação uma melhor produção de enzimas no reator contendo bentazon, no qual apresentou maior remoção da ordem de 39%, inferior a da presente pesquisa (44%). O estudo mostrou que o fungo *Ganoderma lucidum* foi capaz de remover o bentazon e o diuron e, como outros fungos da podridão branca, eles podem ser considerado úteis no desenvolvimento de métodos destinados a reduzir a contaminação por pesticidas, da mesma forma que o *Aspergillus niger* AN 400, nesta pesquisa.

Com relação à legislação, a Brasileira não estabelece os limites máximos aceitáveis de paraquat em efluentes. Porém, a Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de julho de 2002, em seu Art. 4º, inciso VII, estabelece concentrações máximas de lançamento de até 0,05 mg.L⁻¹ de compostos organoclorados (pesticidas, solventes, etc.) em efluentes. Destaca-se que a concentração de paraquat encontrada no último tempo reacional (30 dias) foi de 16,8 mg.L⁻¹ nos RFG, ou seja, essa concentração está acima dos limites aceitáveis desta portaria.

Em âmbito Nacional a Resolução do CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 estabelece valores máximos permitidos em águas doces de Classe 1 para alguns tipos de agrotóxicos, tais como, aldrin, dieldrin, atrazina, endossulfan, endrin, entre outros. Da mesma forma, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 apresenta valores máximos permitidos de alguns agrotóxicos na água para consumo humano. Em escala global, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabelece valores máximos permitidos de 20 µg.L⁻¹ do paraquat em água para consumo humano (EPA, 2010).

Nas Figuras 16 e 17 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção da DQO total nos RC, RF e RFG.

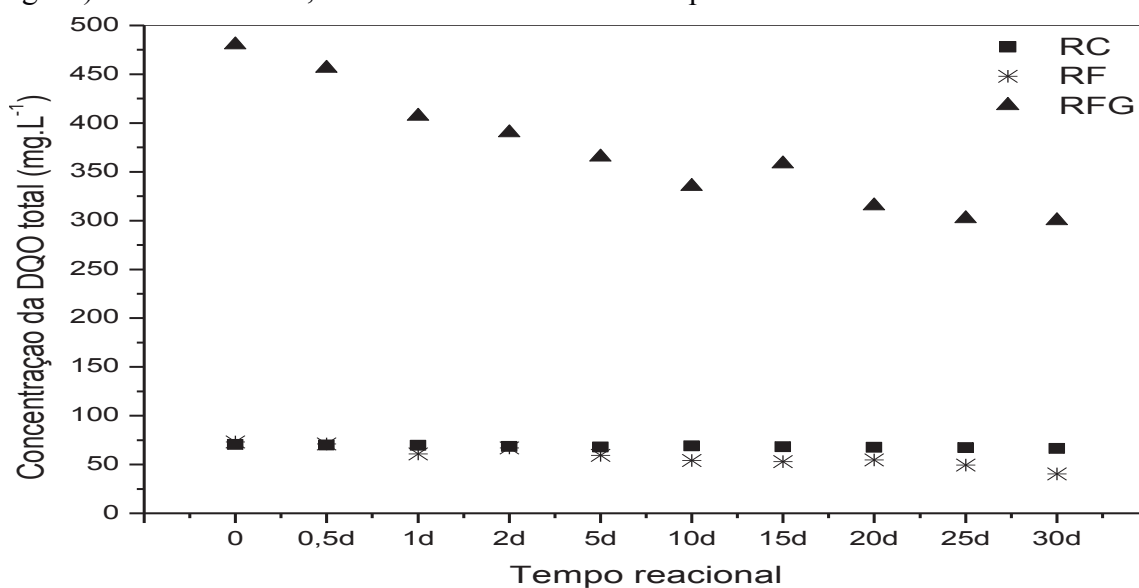
A concentração inicial de DQO total nos RC foi de 70,5 mg.L⁻¹ e a final de 66,5 mg.L⁻¹, com pequenas oscilações ao longo dos tempos reacionais estudados.

Nos RF a concentração inicial de DQO total foi de 73 mg.L⁻¹ e final de 40,3 mg.L⁻¹. A remoção ocorreu em todos os tempos estudados, porém no 15° e 20° dias de operação as concentrações foram próximas nos valores de 54,2 mg.L⁻¹ e 54,7 mg.L⁻¹ respectivamente. É importante destacar que nesses mesmos tempos de reação (15° e 20° dias) as concentrações finais de paraquat foram próximas, ou seja, a remoção da matéria orgânica em termos de DQO total acompanhou a remoção de paraquat nos RF nos tempos citados.

Nesta pesquisa a maior eficiência de remoção da DQO total foi encontrada nos RF no valor de 45% no último tempo reacional. Essa eficiência foi maior do que a do trabalho de Souza Neto (2012), que avaliou a capacidade do fungo *Aspergillus niger* AN 400 na degradação de matrizes aquosas dopadas com diversos pesticidas, entre eles o paraquat, em reatores com biomassa dispersa, no qual encontrou 28% de remoção de DQO total no RF no último tempo reacional (30 dias).

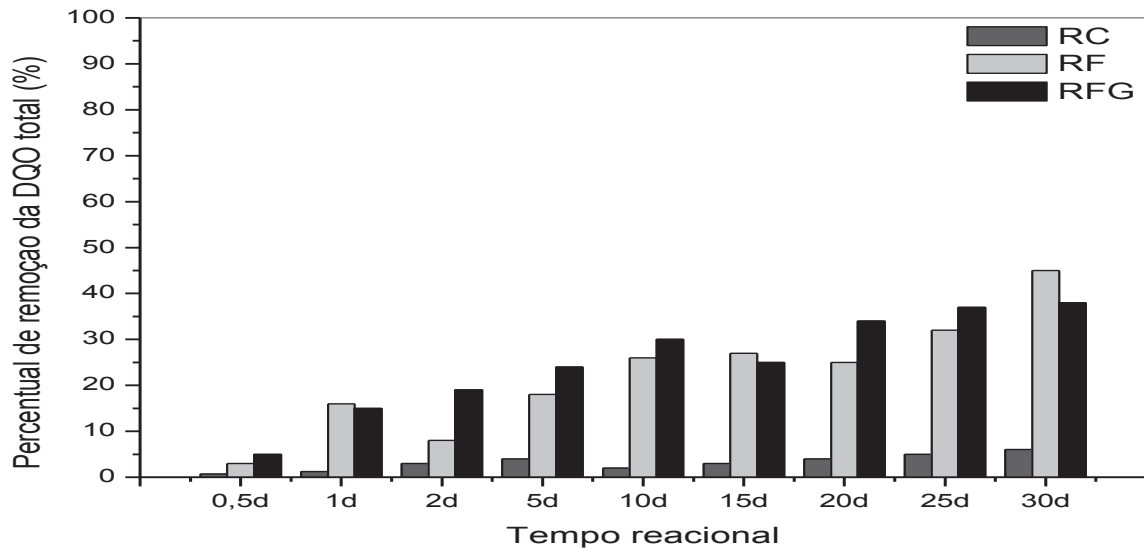
A concentração inicial de matéria orgânica expressa em termos de DQO total nos RFG foi de 480 mg.L⁻¹, e no último tempo de reação esta concentração diminuiu para 300 mg.L⁻¹, sendo que a eficiência no 30° dia foi de 38%.

Figura 16 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L⁻¹) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Figura 17 - Percentuais de remoção da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

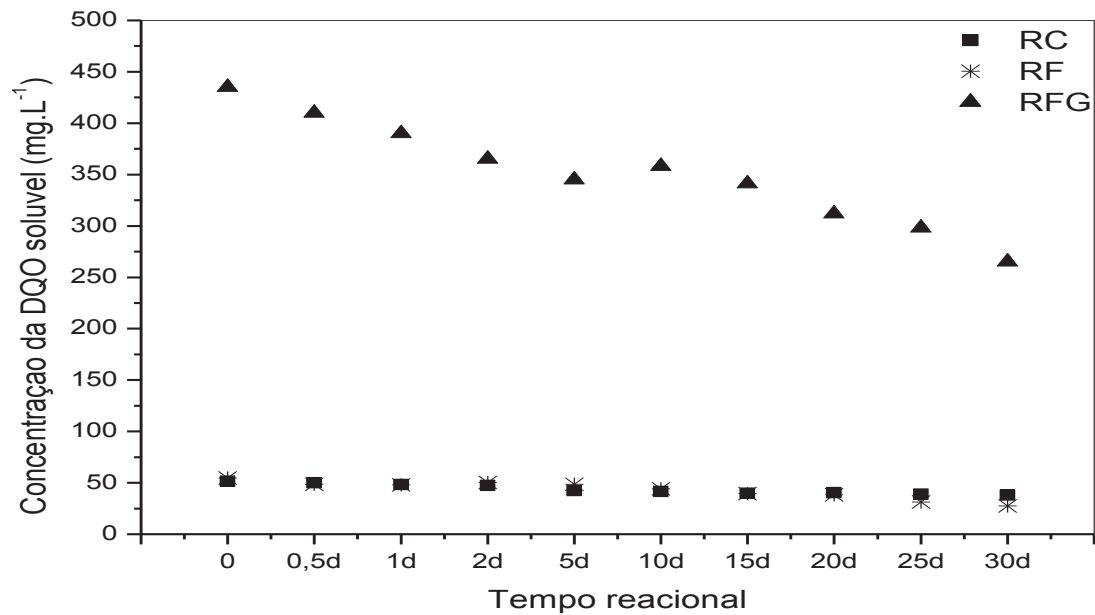
Segundo a Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, o limite de matéria orgânica em termos de DQO permitido para lançamento de efluentes industriais no estado do Ceará é de 200 mg.L^{-1} . Portanto a melhor remoção de DQO total foi encontrada no último tempo reacional nos RF, na concentração de $40,3 \text{ mg.L}^{-1}$, valor abaixo do limite tolerado pela Portaria citada.

Nas Figuras 18 e 19 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção da DQO solúvel ao longo do processo.

A concentração inicial da DQO solúvel nos reatores RC foi de $51,6 \text{ mg.L}^{-1}$, valor menor do que a concentração inicial da DQO total nesse mesmo reator, que foi de $70,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Houve melhor remoção da matéria orgânica expressa na forma de DQO solúvel nos RF. Esse reator apresentou concentração inicial de $54,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ com 50% de remoção de DQO solúvel no último tempo reacional.

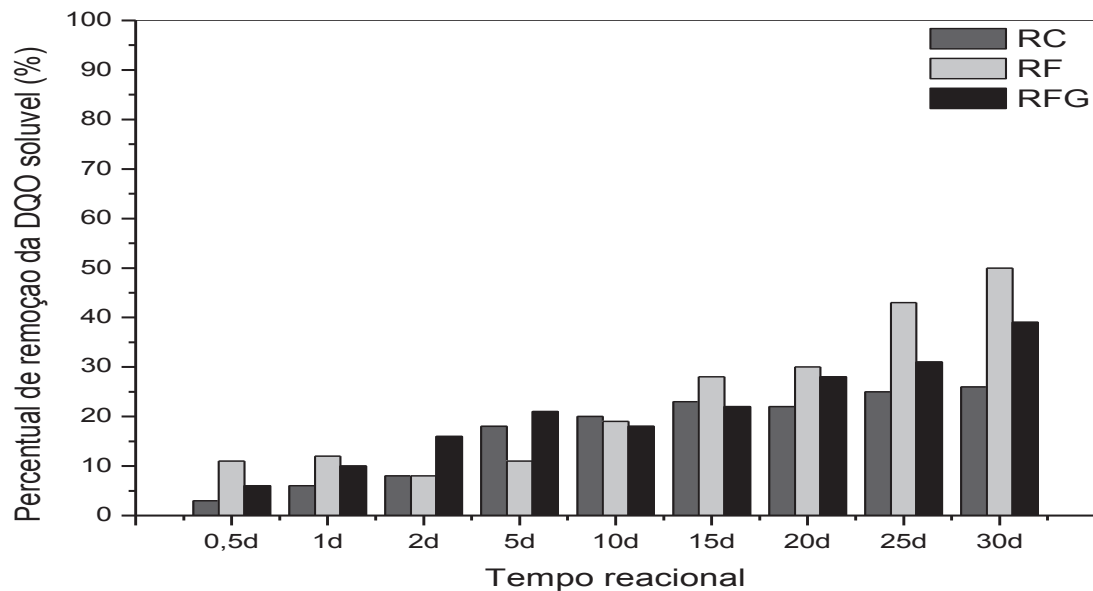
Nos RFG a concentração inicial foi de 435 mg.L^{-1} , e no último tempo de reação a concentração diminuiu para 265 mg.L^{-1} . A maior eficiência de remoção nesse reator foi encontrada no último tempo reacional no valor de 40%.

Figura 18 - Variação da concentração de matéria orgânica expressa em termos de DQO solúvel (mg.L^{-1}) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Figura 19 - Percentuais de remoção da matéria orgânica expressa em termos de DQO solúvel (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa



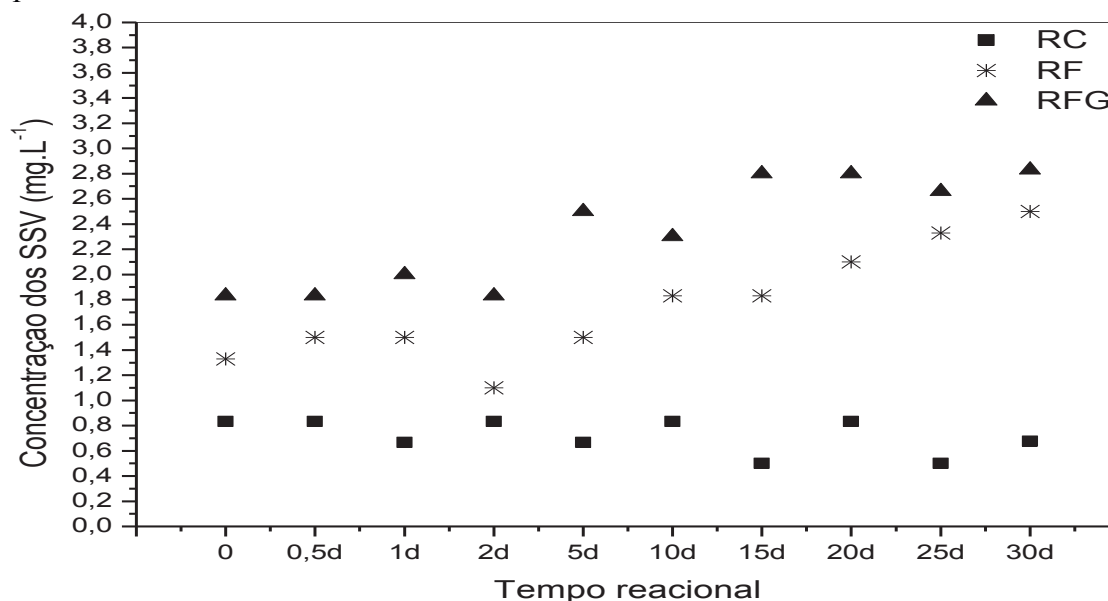
Fonte: Autor (2015).

Comparando as remoções da DQO total com a DQO solúvel, percebeu-se que as maiores remoções da DQO total ocorreram nos reatores RF a partir de uma concentração inicial de 73 mg.L^{-1} e final de $40,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

Esse mesmo comportamento foi observado nas remoções da DQO solúvel, pois a mesma apresentou maior remoção nos RF no último tempo reacional.

Na Figura 20 estão representadas as variações das concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do sistema.

Figura 20 - Variações das concentrações de SSV (mg.L^{-1}) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa.



Fonte: Autor (2015).

Nos RC houve pouca variação da concentração inicial dos SSV. Esse comportamento já era esperado, uma vez que não houve inoculação fúngica no meio.

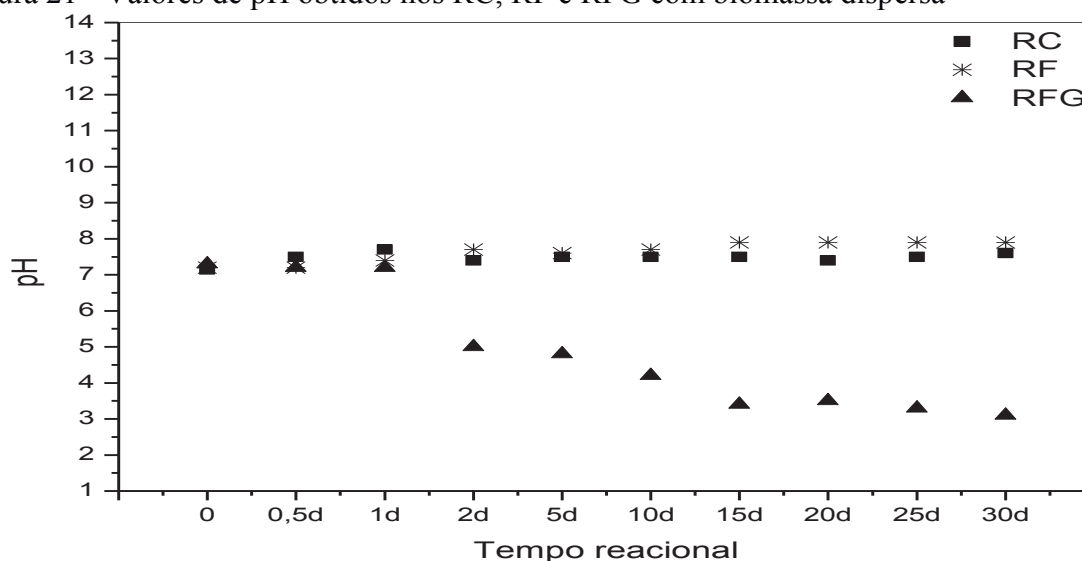
Nos RF a concentração inicial foi de $1,33 \text{ mg.L}^{-1}$, e a final foi de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. A maior concentração de SSV foi nos RFG, pois o mesmo apresentou concentração inicial de $1,83 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $2,83 \text{ mg.L}^{-1}$. Embora o metabolismo e o crescimento fúngico sejam influenciados positivamente pela presença da glicose (YAO *et al.*, 2013), possivelmente nos reatores RF os micro-organismos utilizaram como única fonte de carbono o pesticida.

Observando as reduções das concentrações de DQO e paraquat, entende-se que o aumento da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) pode estar relacionado com a remoção da matéria orgânica expressa em termos de DQO e do pesticida, pois segundo Kyriacou *et al.* (2005) o aumento da concentração microbiana em sistemas de tratamento de águas residuárias, estar relacionado com a disponibilidade de alimentos, ocasionando assim um melhor polimento da água.

No entanto, entende-se que a remoção da matéria orgânica e do pesticida nos reatores proporcionou maior crescimento de biomassa no meio, ocasionando assim, aumento nas concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV). Na Figura 21 estão expressos os valores de pH nos RC, RF e RFG.

No RC o pH apresentou oscilação entre 7,1 e 7,6. Essa faixa de pH já era esperada em decorrência de supostamente não haver remoção biológica do paraquat, uma vez que não foi inoculado a espécie do *Aspergillus niger* AN 400.

Figura 21 - Valores de pH obtidos nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Os RF apresentaram poucas variações de pH, pois o valor inicial foi de 7,2 e o final de 7,9 no último tempo reacional. A partir do 15º dia o valor de 7,9 se repetiu até o tempo final de reação.

A maior variação de pH foi nos reatores RFG, pois o pH inicial foi de 7,3 e o final de 3,1. Do 1º para o 2º dia houve uma diminuição do valor inicial de 7,2 no 1º dia para 5,0 no 2º dia. A partir daí, o pH só diminuiu, até atingir o valor de 3,1.

Essa faixa de pH é importante para o bom crescimento de fungos do gênero *Aspergillus* em processos aeróbios, pois de acordo com Rodríguez *et al.* (2014) a faixa ótima para o crescimento de fungos desse gênero é entre 3,3 e 7,5. Essa mesma faixa foi encontrada no trabalho de Silva *et al.* (2012) que pesquisou o papel do cossubstrato na remoção de corante têxtil por *Aspergillus niger* AN 400 inoculado em reatores em bateladas sequenciais, no qual o pH do meio foi mantido entre 5,0 e 6,0 o que permitiu um melhor desempenho da espécie para a remoção do poluente em meio ácido.

Da mesma forma Pan *et al.* (2014) que estudaram a degradação do antraceno por *Aspergillus fumigatus* usando a lactose como cossubstrato, encontraram melhores remoções desse hidrocarboneto em pH na faixa de 5,0 a 7,5, com percentuais de remoção de 60%. Para valores de pH abaixo de 4,0 a remoção apresentou percentual de 49%.

Nas Figuras 22 e 23 estão apresentadas as variações das concentrações de amônia (NH_3) e a eficiência de remoção ao longo do processo, respectivamente.

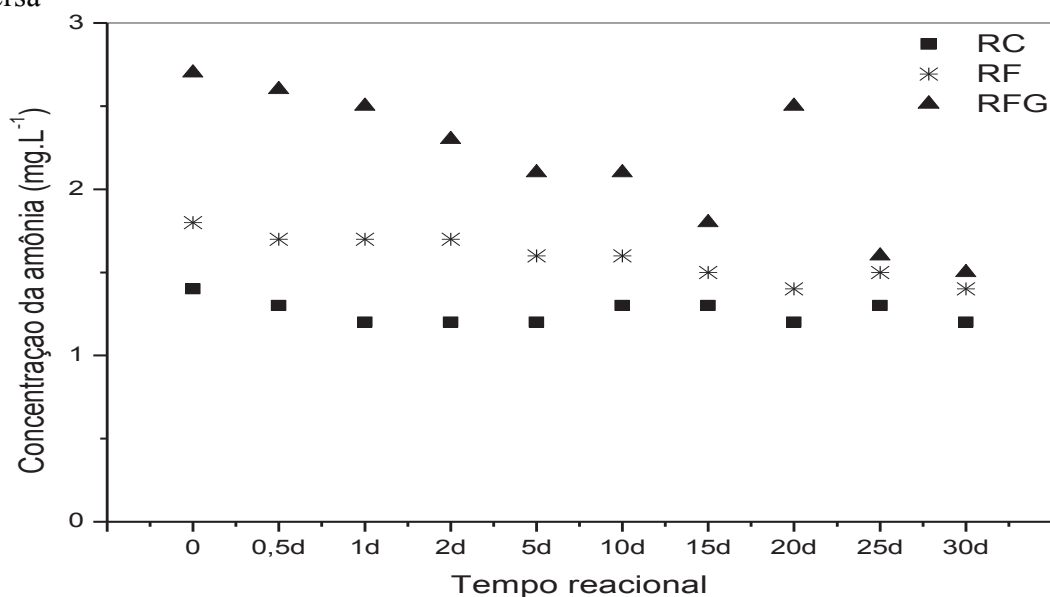
Griffin (1994) relatou que o íon amônio (NH_4^+) é considerado a fonte de nitrogênio preferida pelos fungos e bactérias. Entretanto, nos RF e RFG ocorreram remoções da amônia (NH_3), subentendendo-se que houve preferência dos fungos pela mesma. Rodrigues e Marinho (2012) relataram que o íon amônio (NH_4^+) regula a utilização de nitrogênio pelo fungo, sendo esse íon, essencial para o metabolismo do nitrogênio nesses micro-organismos.

A maior remoção da amônia ocorreu no RFG, no qual apresentou concentração inicial de $2,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Esses valores estão de acordo com a Portaria da SEMACE nº 111 de 05 de abril de 2011, citados na Tabela 6.

No RF a remoção da concentração de amônia (NH_3) foi menor do que no RFG, pois a concentração inicial no RF foi de $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

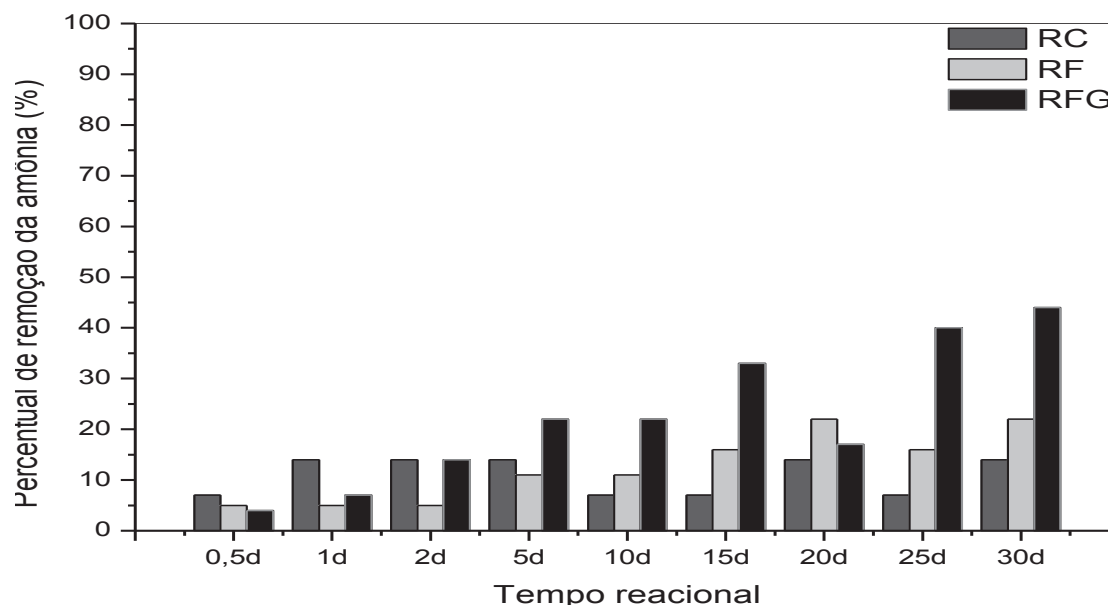
Em suma, a maior remoção da amônia ocorreu nos RFG com percentuais de 44% no último tempo reacional. Nos RF essa remoção alcançou valor de 22% no mesmo tempo reacional do RFG.

Figura 22 - Variação da concentração de amônia (mg.L^{-1}) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Figura 23 - Percentuais de remoção da amônia (%) nos reatores RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

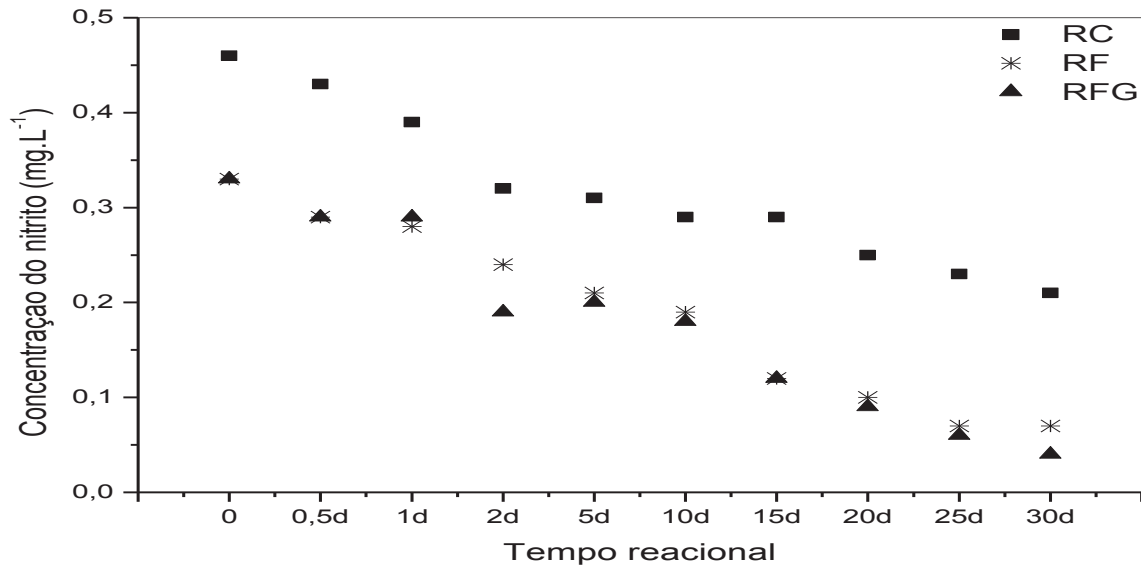
Nas Figuras 24 e 25 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrito (NO_2^-) e a eficiência de remoção ao longo do processo, respectivamente.

Nas análises do nitrito (NO_2^-) os RC apresentaram concentração inicial de $0,46 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $0,21 \text{ mg.L}^{-1}$. O nitrito pode ser rapidamente convertido a nitrato, dessa forma as baixas concentrações de nitrito nos reatores podem estar relacionadas a essa transformação, pois segundo Gabiatti (2010) a amônia tende a ser convertida a amônio, que por sua vez é transformado em nitrito e em seguida a nitrato, através da ação microbiana utilizando o oxigênio como aceptor de elétrons.

A maior remoção do nitrito foi nos RFG no qual apresentou concentração inicial de $0,33 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$, com eficiência de remoção de 88% no último tempo reacional.

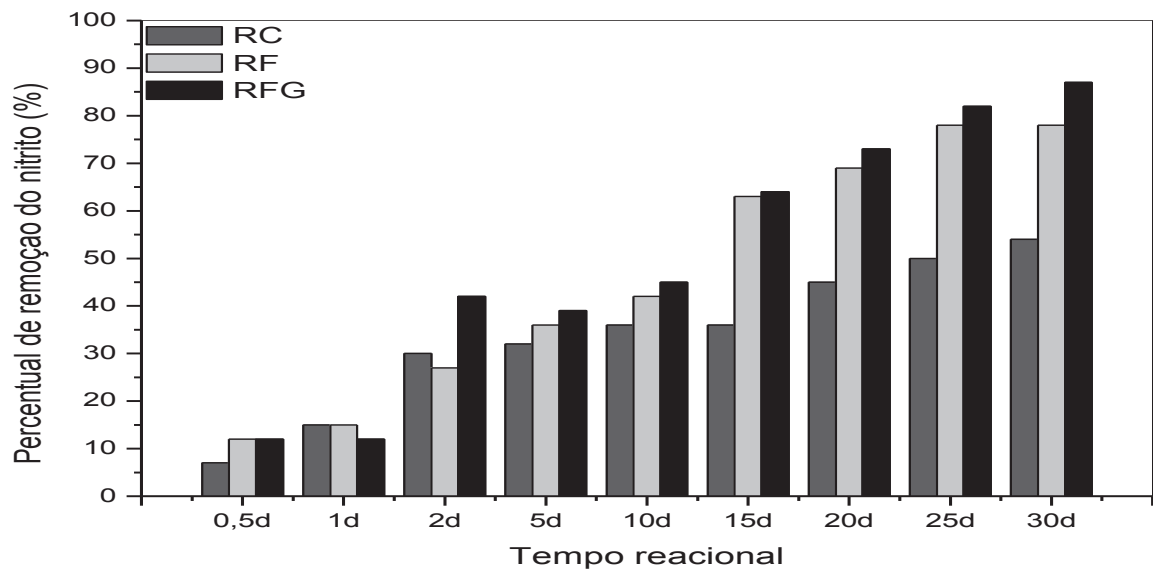
Nos RF a remoção da concentração de nitrito foi menor do que no RFG, pois o RF apresentou concentração inicial de $0,33 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$, com eficiência de remoção de 79% no último tempo reacional.

Figura 24 - Variação da concentração de nitrito (mg.L^{-1}) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Figura 25 - Percentuais de remoção do nitrito (%) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

Han *et al.* (2014) estudaram a remoção de nitrogênio de águas residuárias a partir de tecnologia de carvão ativado. Os autores operaram um sistema de combinação de carvão ativado para remover nitrogênio total por via anaeróbia, onde encontraram percentuais de remoção de nitrogênio de 75,8% com concentração final de $0,32 \text{ mg.L}^{-1}$, no qual esse percentual de remoção foi menor do que nesta pesquisa, mostrando a viabilidade do tratamento de águas residuárias por processos biológicos.

Ainda sobre remoção de nitrogênio, Wu *et al.* (2012) estudaram os sistemas alagados construídos, no qual apresentavam altas taxas de nitrogênio. No entanto, ao longo de um período de estudos de 14 meses, o sistema foi capaz de remover até 56,2% de nitrato por processos físicos de remoção, valores inferiores ao da presente pesquisa, na qual foi alcançada remoção máxima de 88% de nitrato em reatores RFG no TR de 30 dias.

Segundo Griffin (1994), o nitrato embora tóxico para alguns fungos, pode ser assimilado pelos mesmos, quando esses micro-organismos possuem a capacidade de consumir nitrato. Um exemplo disso é o *Aspergillus niger*, no qual possui habilidade para degradar compostos nitrogenados, retirando amônia e nitrato do meio (SANGTIEAN & SCHMIDT 2002). Isso pode justificar o ocorrido nesta pesquisa, pois o consumo de nitrato foi maior do que o consumo de nitrato e amônia.

As Figuras 26 e 27 demonstram as variações das concentrações de nitrato (NO_3^-) e a eficiência de remoção ao longo do sistema, respectivamente.

A concentração inicial do nitrato (NO_3^-) no RC foi de $1,15 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $1,12 \text{ mg.L}^{-1}$. Os RF apresentaram concentração inicial de $1,18 \text{ mg.L}^{-1}$ e final de $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$. No 2º, 5º, 10º e 15º dias a concentração do nitrato permaneceu constante em torno de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. A partir do 20º dia essa concentração começou a diminuir até atingir a concentração de $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$ no último tempo de reação.

Os RFG apresentaram remoção do nitrato igual as dos RF, pois a concentração inicial foi de $1,18 \text{ mg.L}^{-1}$ e a final foi de $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$ com percentual de remoção de 31% no último tempo reacional nos dois reatores.

Figura 26 - Variação da concentração de nitrato (mg.L^{-1}) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa

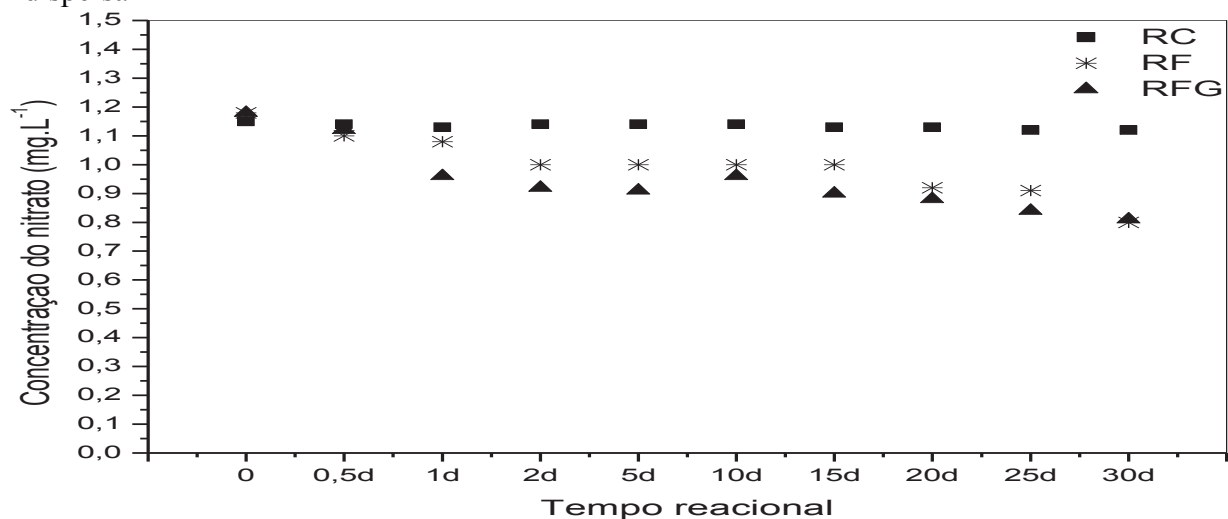
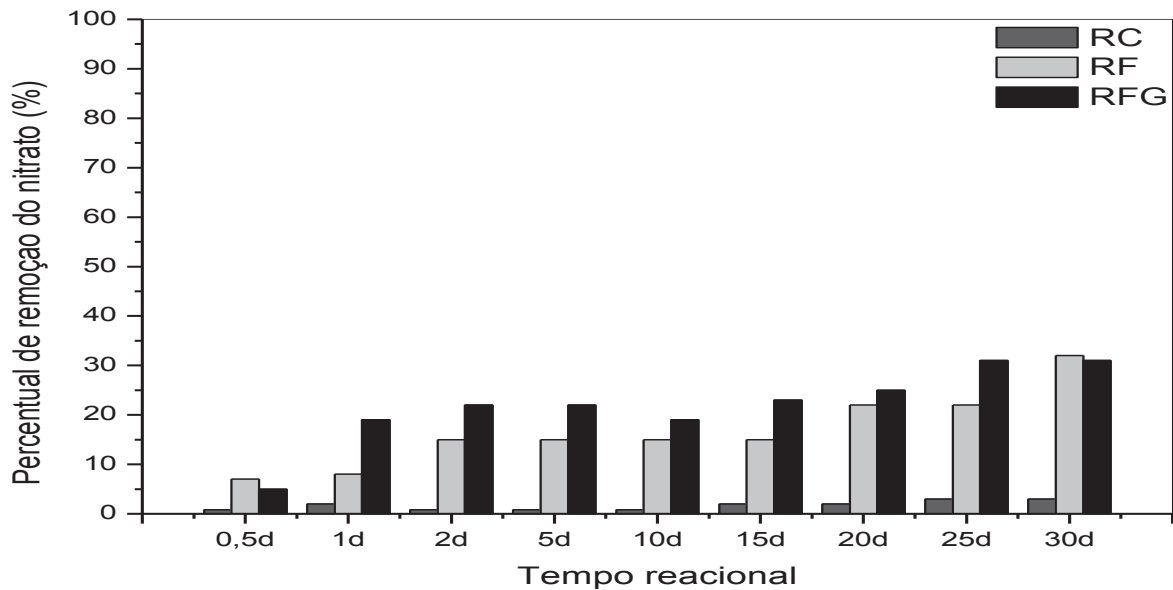


Figura 27 - Percentuais de remoção do nitrato (%) nos RC, RF e RFG com biomassa dispersa



Fonte: Autor (2015).

5.3 Operação dos reatores em bateladas sequenciais com biomassa fúngica imobilizada

As variáveis analisadas nos reatores em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada foram concentrações de paraquat, DQO total e pH. Com relação ao paraquat a maior remoção aconteceu no TR de 8 dias com eficiência média de 40%. Nesse TR as maiores remoções ocorreram nos dois primeiros ciclos com eficiência de 89% e 80%, respectivamente.

Nas Figuras 28 e 29 estão mostradas as variações das concentrações do paraquat e a eficiência de remoção nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias.

A concentração inicial no 1º ciclo foi de 28,4 mg.L⁻¹, e a final foi de 3,1 mg.L⁻¹. No 2º ciclo a concentração inicial foi de 30 mg.L⁻¹, diminuído para 6,1 mg.L⁻¹. Mesmo com a concentração final de 3,1 mg.L⁻¹ no 1º ciclo, essa remoção não está dentro do previsto na Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, citada na Tabela 6.

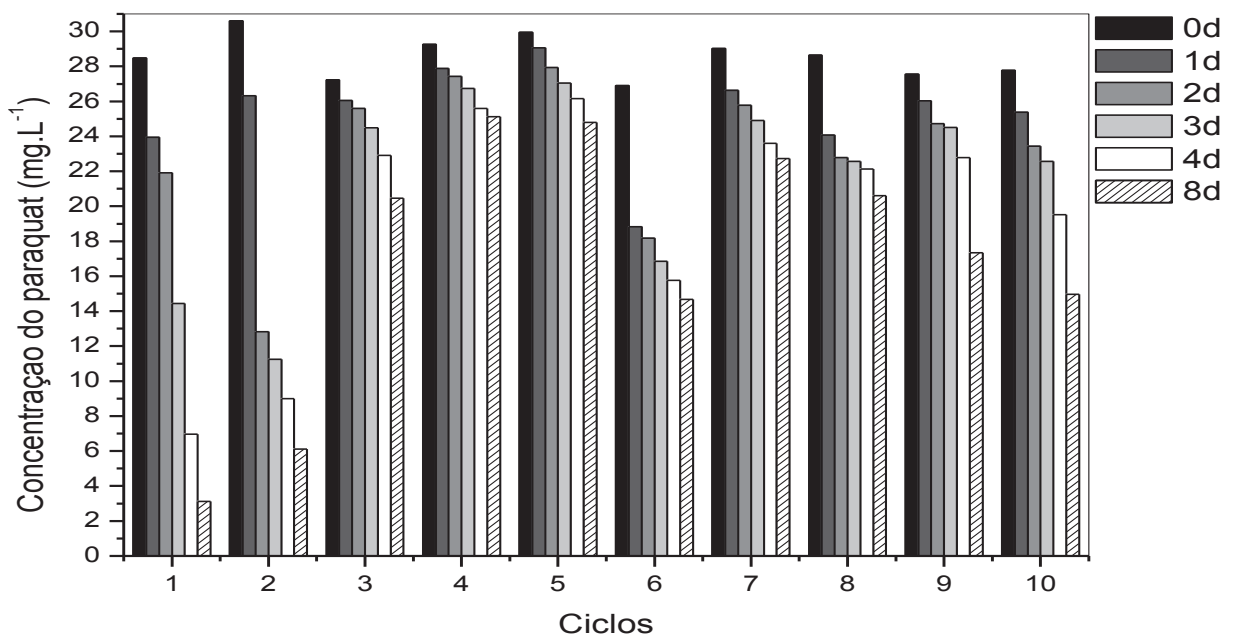
As melhores remoções nos primeiros ciclos do TR de 8 dias podem estar associadas à velocidade inicial de degradação e à concentração de biomassa ativa no reator. A troca do efluente para início de cada ciclo pode ter favorecido perdas importantes de biomassa ativa, e com isso proporcionado uma diminuição da degradação. Contudo, observa-se que ao longo dos ciclos as remoções começam um processo de estabilidade, apesar de possivelmente

haver formação de nova biomassa a cada troca do efluente sintético, o RBS vai respondendo satisfatoriamente, após o início operacional.

As remoções de pesticida desta pesquisa foram maiores do que as do trabalho de Zhu *et al.* (2013) que alcançaram remoções do pesticida endosulfan da ordem de 42,7% no TR de 8 dias, com concentração inicial de 100mg.L⁻¹. Os autores estudaram a biodegradação do pesticida endosulfan pela cepa bacteriana *Alcaligenes faecalis* JBW4. Essa cepa foi isolada a partir de lodos ativados e foi capaz de utilizar o endosulfan como fonte de carbono e energia. Os autores operaram um reator em bateladas com biomassa imobilizada da espécie bacteriana descrita.

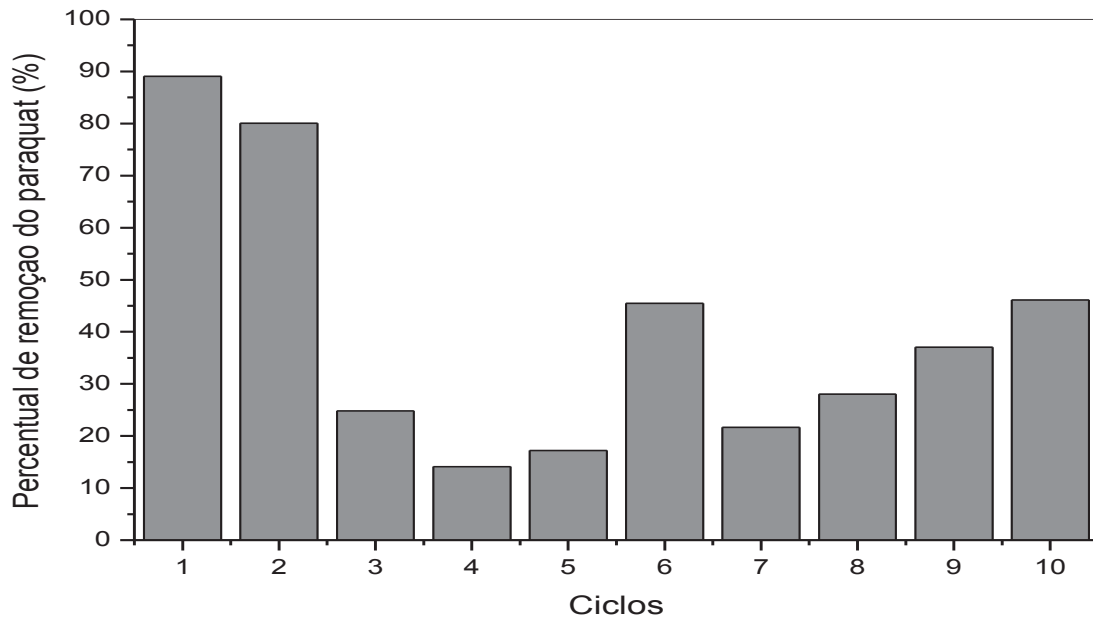
Na pesquisa de Taştan e Donmez (2014) que realizaram análises para testar a biodegradação do pesticida triclosan por inóculo da espécie fúngica *Aspergillus versicolor* de água residuária sintética, os autores alcançaram 71,92% de remoção do pesticida no 5º dia de operação, com uma concentração inicial do pesticida de 7,5 mg.L⁻¹, diferentemente desta pesquisa em que a remoção máxima de 89% foi alcançada após 8 dias de reação, com concentração do pesticida de 30 mg.L⁻¹. Isso mostra que o *Aspergillus niger* AN 400 foi eficiente na remoção do paraquat, principalmente em decorrência da molécula do paraquat ser mais complexa do que a molécula do triclosan.

Figura 28 - Variação da concentração do paraquat (mg.L⁻¹) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias



Fonte: Autor (2015).

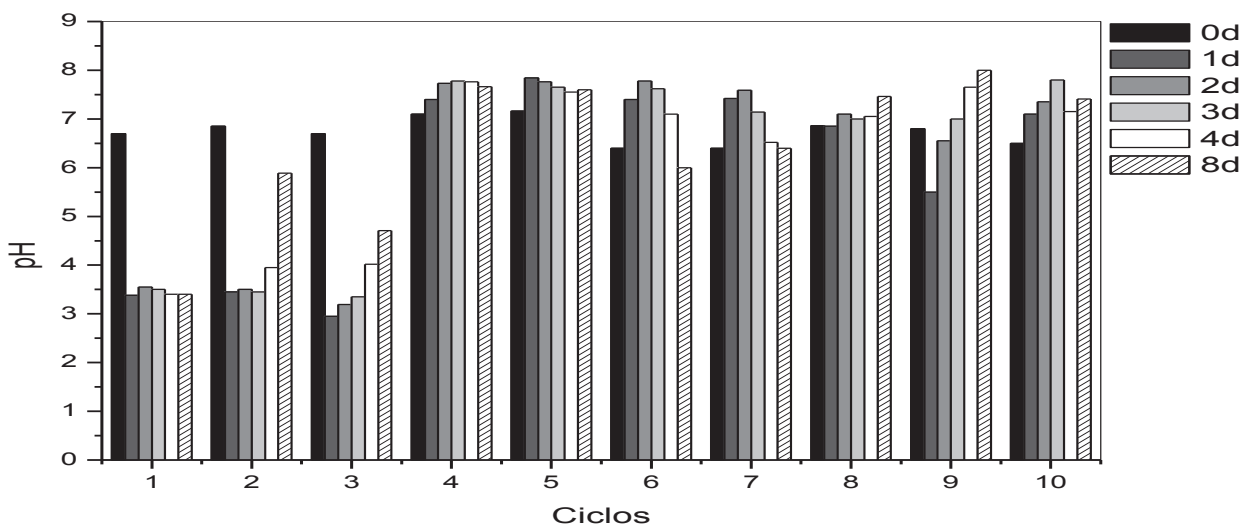
Figura 29 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias



Fonte: Autor (2015).

Na Figura 30 estão representadas as variações de pH nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias. Os valores de pH nesta fase, variaram na faixa de 3,4 e 8,0. No 1º ciclo notou-se que houve diminuição do pH de 6,7 para 3,5. Este comportamento corrobora com o melhor resultado de remoção de paraquat, também nos ciclos iniciais.

Figura 30 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias



Fonte: Autor (2015).

Esses baixos valores de pH proporcionam aos fungo melhores desempenhos na remoção de poluentes, pois segundo Han *et al.* (2014) pH abaixo de 5 melhora a atividade enzimática do *Aspergillus niger*.

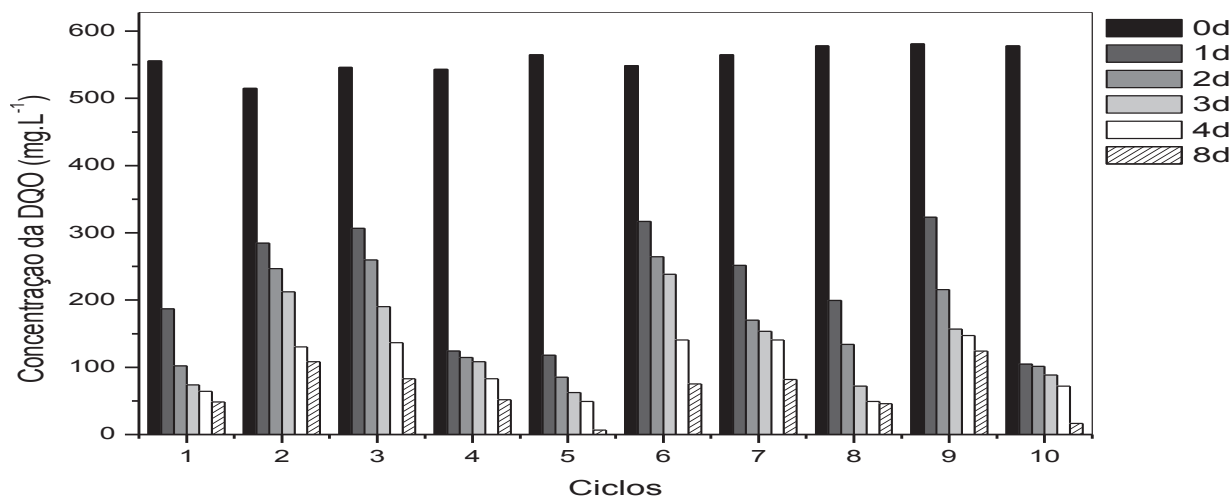
Nos 2º e 3º ciclos, as variações foram semelhantes, havendo um aumento de pH no 4º ciclo para 7,6, chegando a uma faixa quase constante de valores nos próximos ciclos. As maiores remoções do pesticida nessas bateladas ocorreram na faixa de pH entre 3,5 e 6,5. Da mesma forma, na batelada com biomassa dispersa, as melhores remoções do pesticida ocorreram na faixa de pH de 3,1 e 7,3 nos RFG. Esse comportamento pode estar ligado a influência do pH na atividade enzimática do fungo, pois segundo Maciel (2006) em sistemas com pH na faixa de 4,5 e 7,0 os fungos sintetizam enzimas mais ativas.

Bhalerao e Puranik (2007) estudando a degradação do endulsufan com o uso de *Aspergillus niger*, observaram que valores de pH na faixa de 4,0 e 7,5 estão diretamente ligados a capacidade do fungo em degradar o endulsufan, comportamento parecido com a maioria dos ciclos desta pesquisa em que as maiores remoções do paraquat ocorreram em meios com pH na faixa de 3,5 e 6,5.

Com relação à matéria orgânica expressa em termos de DQO total a maior remoção ocorreu no 5º ciclo do TR de 8 dias com o percentual de 98,80%, e as menores no 2º e 9º ciclos, com 78,9% e 78,6%, respectivamente. A eficiência média de remoção da DQO total no TR de 8 dias foi de 88%.

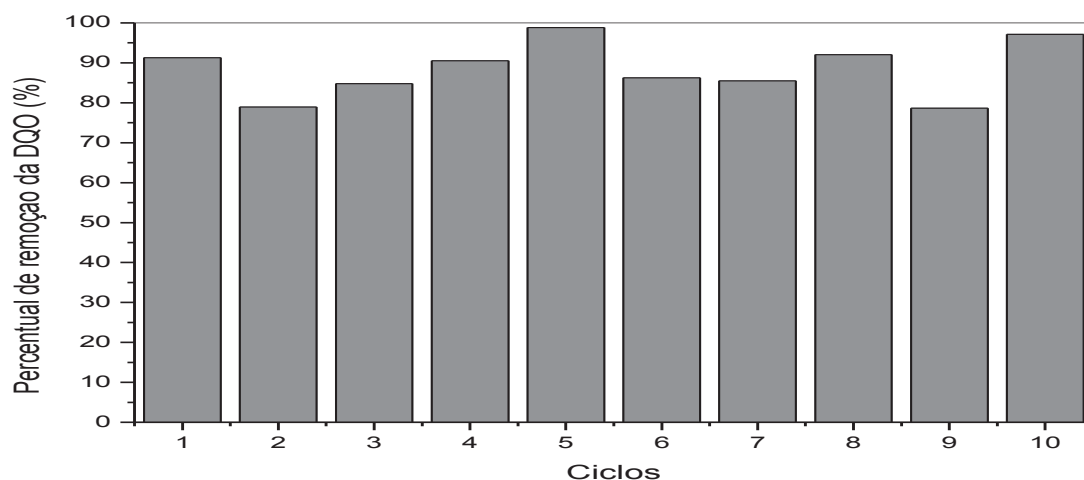
Nas Figuras 31 e 32 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção da DQO total no TR de 8 dias.

Figura 31 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L^{-1}) nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias



Fonte: Autor (2015).

Figura 32 - Percentuais de remoção da DQO total (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 8 dias



Fonte: Autor (2015).

A concentração de DQO total desta etapa da pesquisa foi abaixo do limite permitido pela Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, conforme citado na Tabela 6, apresentando valor de $6,7 \text{ mg.L}^{-1}$, comprovando a eficiência do fungo na remoção da matéria orgânica expressa em termos de DQO.

As remoções de DQO total nas bateladas com TR de 8 dias foram maiores do que as remoções de DQO total das bateladas com biomassa dispersa, no qual apresentaram valores de 45% e 38%, respectivamente para os RF e RFG no último tempo reacional. Nesta etapa, os valores de remoção de DQO total mostraram a possível utilização do cossustrato pelo fungo, entendendo-se que a atividade enzimática desse micro-organismo foi eficiente para auxiliar na degradação do pesticida estudado, pois de acordo com El-Rahim *et al.* (2009) a adição de cossustrato em sistemas de tratamento de águas residuárias é um dos fatores que melhora o desempenho do fungo em remover poluentes. Além disso, a utilização de biomassa fúngica aderida em material suporte apresenta melhores resultados de remoção de matéria orgânica, frente aos ensaios com biomassa dispersa (Hai *et al.*, 2012). Segundo Santaella *et al.* (2009) quando os micro-organismos são imobilizados há um aumento da produtividade de síntese dos compostos persistentes nos sistemas de tratamentos de efluentes.

A eficiência média de remoção da DQO total do TR de 8 dias (88%) foi superior ao encontrado no trabalho de Almeida (2010), no qual avaliou o desempenho de um reator aeróbio com biomassa aderida para o tratamento de esgoto doméstico, encontrando valores de remoção de DQO total de 31% na 2ª fase de operação no TR de 12 horas.

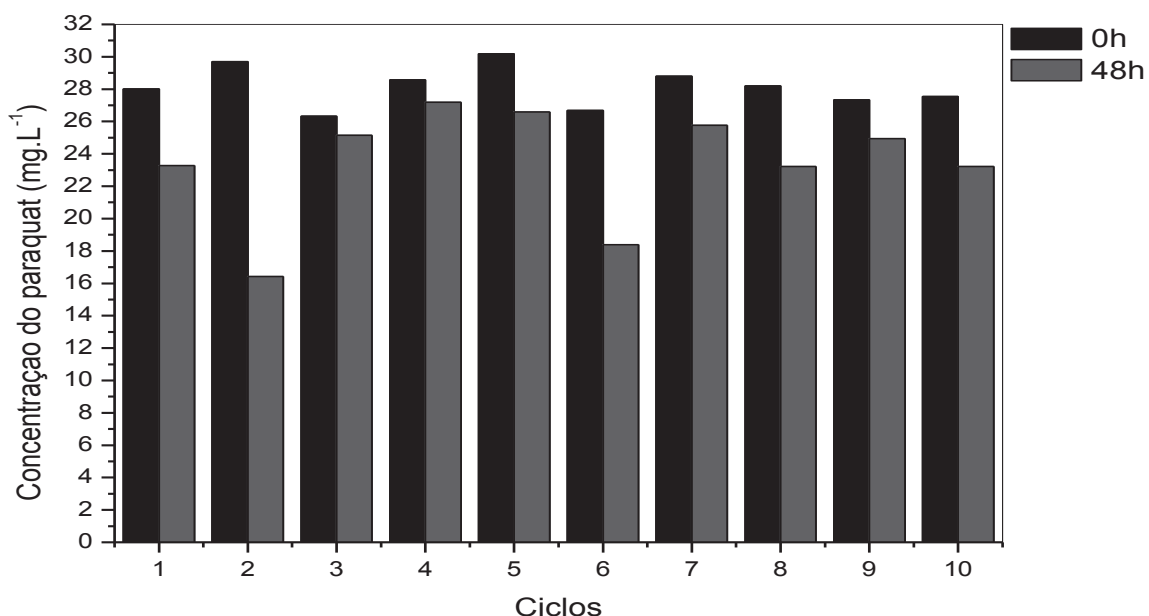
No trabalho de Silva *et al.* (2012), os autores destacaram que o fungo *Aspergillus niger* AN 400 removeu 48% de DQO total no reator com fungo na presença da sacarose, com TR de 5 dias. Essa remoção foi menor comparada com a presente pesquisa, no qual foi removido 88% de DQO total no TR de 8 dias na presença da glicose.

Nas Figuras 33 e 34 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção do paraquat no TR de 48 horas.

A remoção média do pesticida nos ciclos com TR de 48 horas foi de 17%. No 1º ciclo a concentração inicial do paraquat foi de 28 mg.L⁻¹ reduzindo para 23,2 mg.L⁻¹. A maior remoção do pesticida ocorreu no 2º ciclo, pois a concentração do paraquat diminuiu de 29,6 mg.L⁻¹ para 16,4 mg.L⁻¹, com eficiência de remoção de 48%. Mesmo com essa concentração de 16,4 mg.L⁻¹, esse valor não está dentro do previsto na Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, pois a concentração máxima de pesticidas para o lançamento em efluentes é de 0,05 mg.L⁻¹.

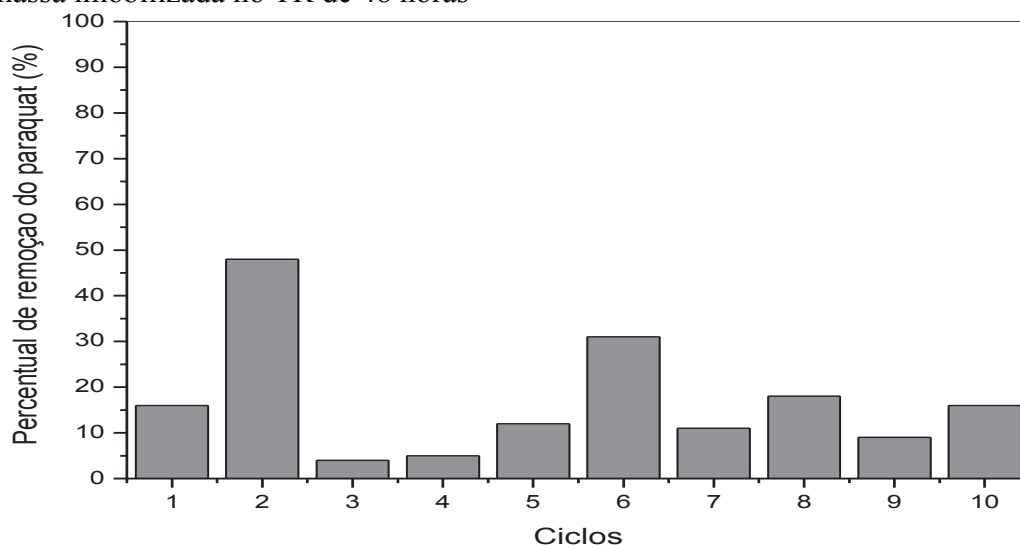
A segunda maior remoção ocorreu no 6º ciclo com concentração inicial de 26,6 mg.L⁻¹ e final de 18,3 mg.L⁻¹. As menores remoções ocorreram 3º e 4º ciclo, com remoção de 4% e 5%, respectivamente.

Figura 33 - Variação da concentração do paraquat (mg.L⁻¹) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas



Fonte: Autor (2015).

Figura 34 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas



Fonte: Autor (2015).

Na Figura 35 estão representadas as variações de pH nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas.

A variação do pH nas bateladas com TR de 48 horas foram maiores nos três primeiros ciclos, sendo que no 3º houve a maior variação com valor de 6,6 para 3,6. Essa faixa de pH melhora a atividade enzimática do fungo e contribui para melhores remoções da matéria orgânica (TRABULSI E ALTERTHUM, 2004).

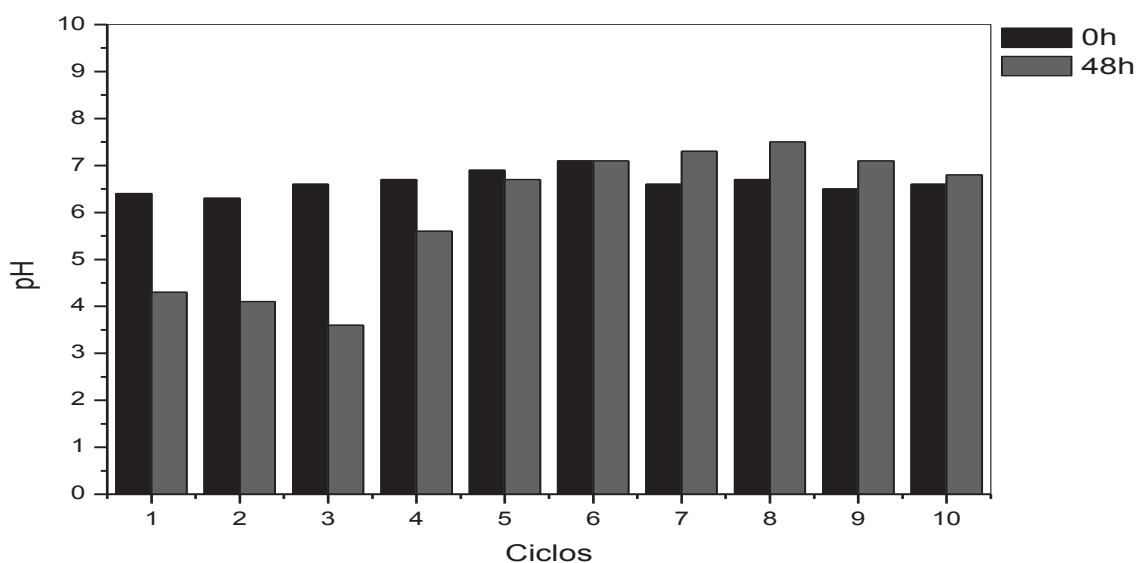
A partir do 4º ciclo houve aumento do pH que pode ser explicado pelo possível consumo de ácidos no meio (RODRÍGUEZ *et al.*, 2014). Apesar de não ter ocorrido variação de pH no 6º ciclo do TR de 48 horas, o mesmo foi o segundo maior em remoção do pesticida. Isso pode ter ocorrido em decorrência de alguns micro-organismos melhorarem seu metabolismo em pH entorno de 7,0, pois Taştan e Donmez *et al.* (2014) realizaram testes para verificar a biodegradação do pesticida triclosan por fungos da espécie *Aspergillus versicolor*, onde alcançaram remoções máximas do pesticida de 55% com pH de 7,0 no 5º dia de operação.

Apesar dos fungos apresentarem melhores remoções de matéria orgânica em meios ácidos (Hai *et al.*, 2012), contudo, algumas bactérias da espécie *Pseudomonas* Gram-negativas, apresentam melhores percentuais de remoção em pH maiores, pois Segundo Jilani (2013) pH acima de 7,0 melhora a atividade enzimática dessas bactérias. Esta afirmativa é corroborada por Maria *et al.* (2002), na qual explicaram que espécies de *Pseudomonas* apresentam crescimento favorável para a degradação de pesticidas na faixa de pH de 5.5 a 9,5,

com melhor resultado em pH 7,0. Da mesma forma, Mandelbaum *et al.* (1995) constataram que ocorreu degradação da atrazina por *Pseudomonas* em faixa de pH de 5,5 a 8,5.

Essa faixa de pH pode favorecer algumas bactérias, pois Zhu *et al.* (2013) utilizaram cepa bacteriana de *Alcaligenes faecalis* JBW4 para a remoção biológica do pesticida endossulfan, no qual encontraram maior remoção desse pesticida em meio com pH em torno de 7,0.

Figura 35 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas



Fonte: Autor (2015).

Nas Figuras 36 e 37 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção da DQO total no TR de 48 horas.

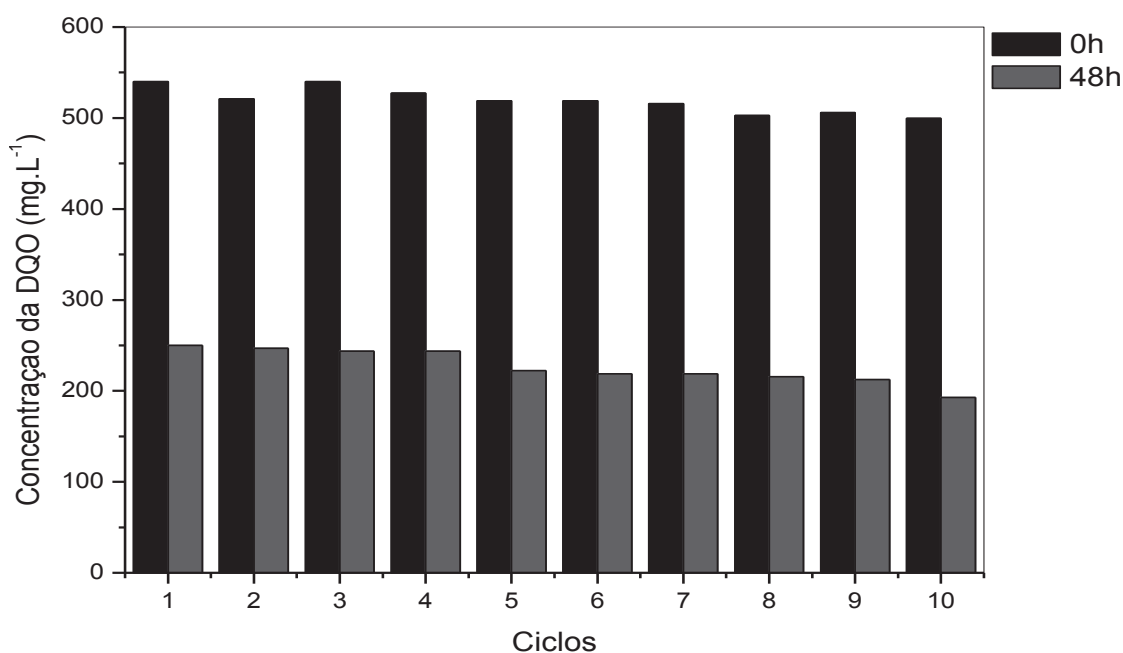
Com relação a matéria orgânica expressa em termos de DQO total, houve remoção em todos os ciclos do TR de 48 horas. No 1º ciclo, verificou-se a ocorrência de uma fase do *Aspergillus niger* de adaptação ao meio. O sistema apresentou percentual de consumo de DQO total de 54% no 1º ciclo.

As maiores remoções ocorreram no 10º ciclo com eficiência de remoção de 61%. Nesse ciclo os micro-organismos consumiram boa parte da matéria orgânica que apresentou concentração inicial de 499 mg.L⁻¹ e final de 192 mg.L⁻¹. As menores remoções ocorreram no 2º ciclo com concentração inicial de 520 mg.L⁻¹ e final de 246 mg.L⁻¹ com percentual de remoção de 53%.

A melhor remoção de DQO foi encontrada no 10º ciclo com concentração final de 192 mg.L⁻¹, valor abaixo do limite estabelecido pela Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, citada na Tabela 6.

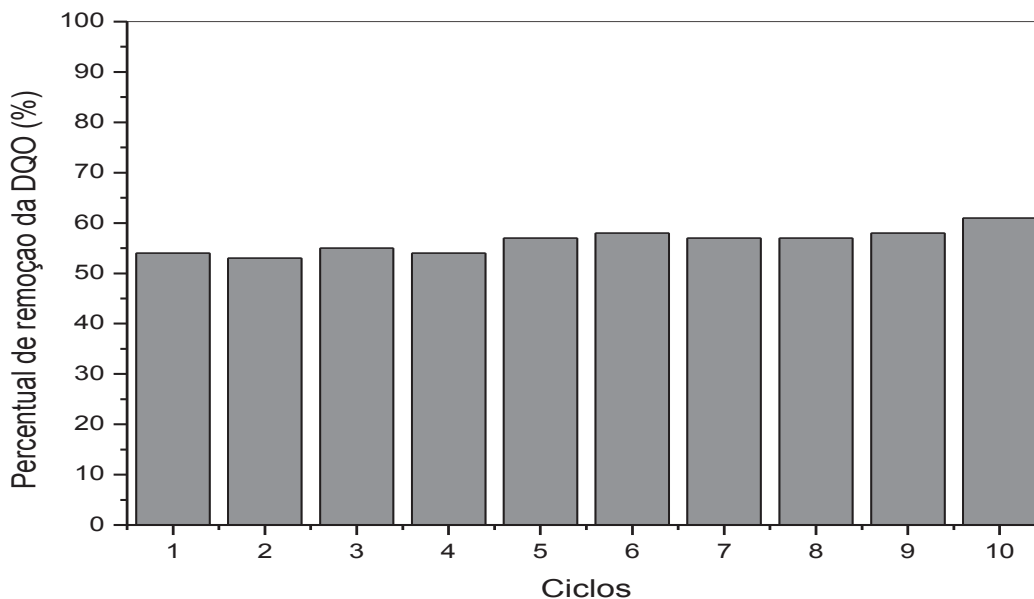
Cereti *et al.* (2004) utilizaram *Aspergillus niger* como inóculo para tratamento de água residuária de fábrica de azeite de oliva, porém em um reator “airlift” com matéria orgânica na concentração de 3.600 mg.L⁻¹ de DQO total. A operação ocorreu no regime de batelada repetida, sendo que parte da alíquota era removida a cada 48 horas e o reator realimentado. Foram operados 5 ciclos e a maior remoção de matéria orgânica ocorreu no 4º ciclo com percentual de 64%, resultados próximos ao desta pesquisa em que a maior remoção da matéria orgânica expressa em termos de DQO total ocorreu no 10º ciclo do TR de 48 horas com percentual de 61%.

Figura 36 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L⁻¹) nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas



Fonte: Autor (2015).

Figura 37 - Percentuais de remoção da DQO total (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 48 horas



Fonte: Autor (2015).

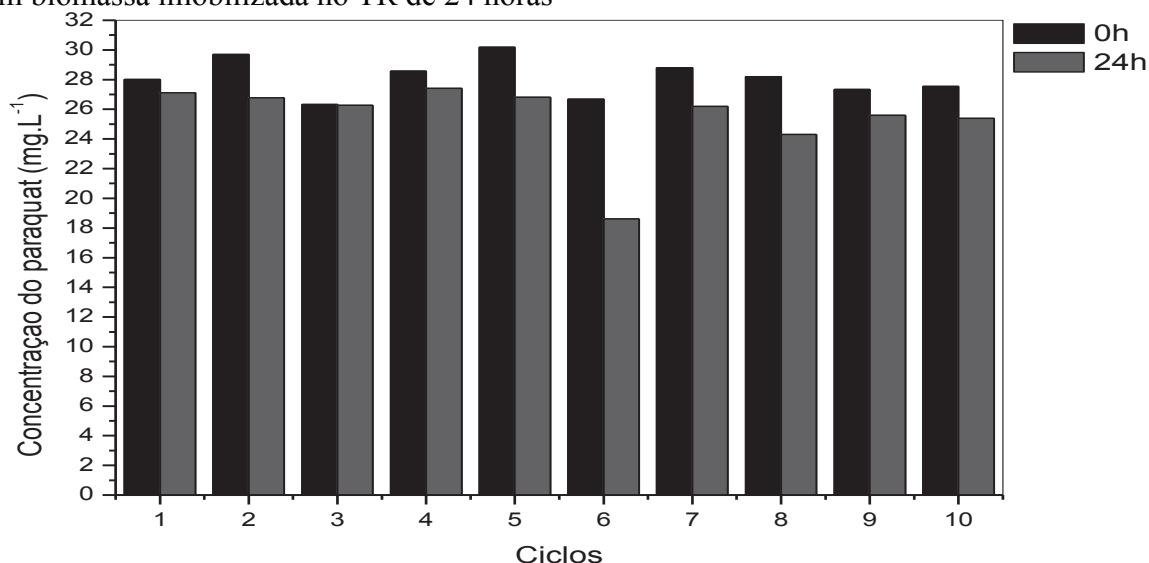
Nas Figuras 38 e 39 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção do paraquat no TR de 24 horas.

Nas bateladas com TR de 24 horas a maior remoção do paraquat ocorreu no 6º ciclo, tendo sido a concentração inicial de 26,0 mg.L⁻¹ e a final de 18,0 mg.L⁻¹ com eficiência remoção de 30%. Portanto, essa concentração de 18,0 mg.L⁻¹ não está dentro do previsto na Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, conforme tabela 6.

O 1º e o 4º ciclos apresentaram menores remoções, com eficiência de 3% e 4%, respectivamente. A eficiência média de remoção no TR de 24 horas foi de 10%, valor menor do que nas bateladas com TR de 48 horas que foi de 17%.

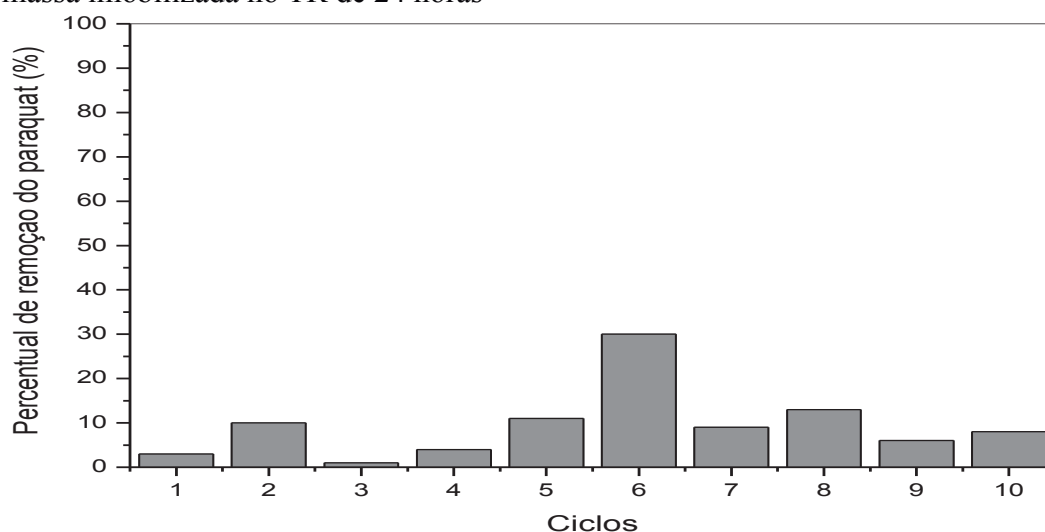
Essa diferença de remoção pode estar ligada ao tempo de reação, pois segundo Sharari *et al.* (2013) alguns compostos recalcitrantes requerem mais tempo para que a biodegradação seja completa, o que pode ter ocorrido nesta pesquisa, especialmente em componentes resultantes da molécula do paraquat ou outras moléculas persistentes presentes no efluente sintético.

Figura 38 - Variação da concentração do paraquat (mg.L^{-1}) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas



Fonte: Autor (2015).

Figura 39 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas

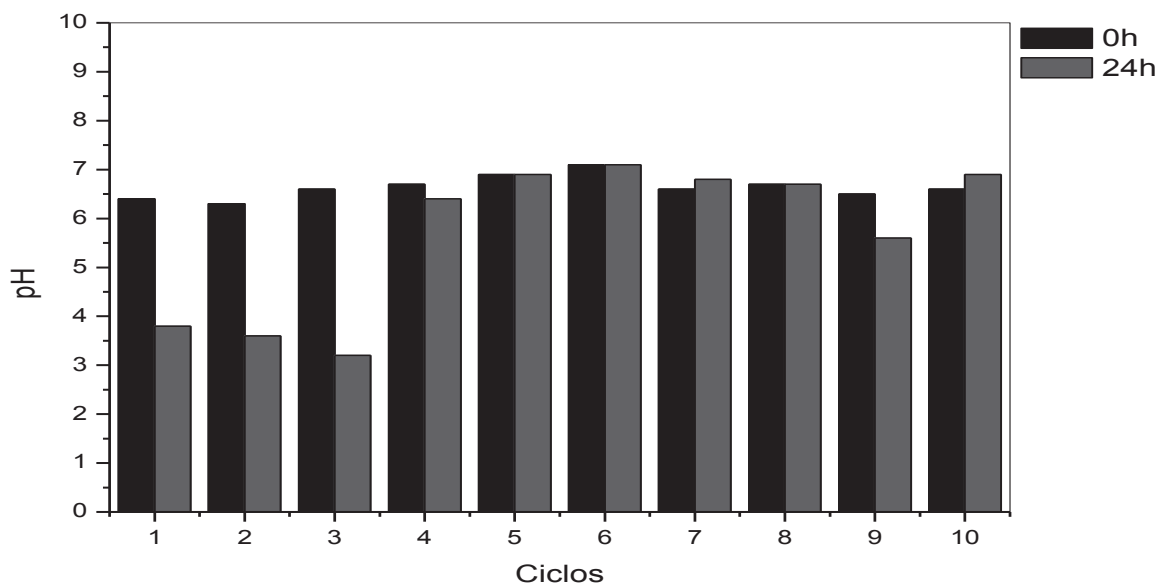


Fonte: Autor (2015).

Na Figura 40 estão representadas as variações de pH nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas.

O comportamento do pH nas bateladas com TR de 24 horas foi semelhante ao das bateladas com TR de 48 horas, apresentando nos três primeiros ciclos pH na faixa de 3,5 e 6,5. A partir do 4º ciclo houve aumento do pH, já explicado pelo possível consumo de ácidos no meio (EL-RAHIM *et al.*, 2009). O 3º ciclo foi o que apresentou maior variação de pH na faixa de 3,2 e 6,6, valores próximos do TR de 48 horas (3,6 e 6,6).

Figura 40 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas



Fonte: Autor (2015).

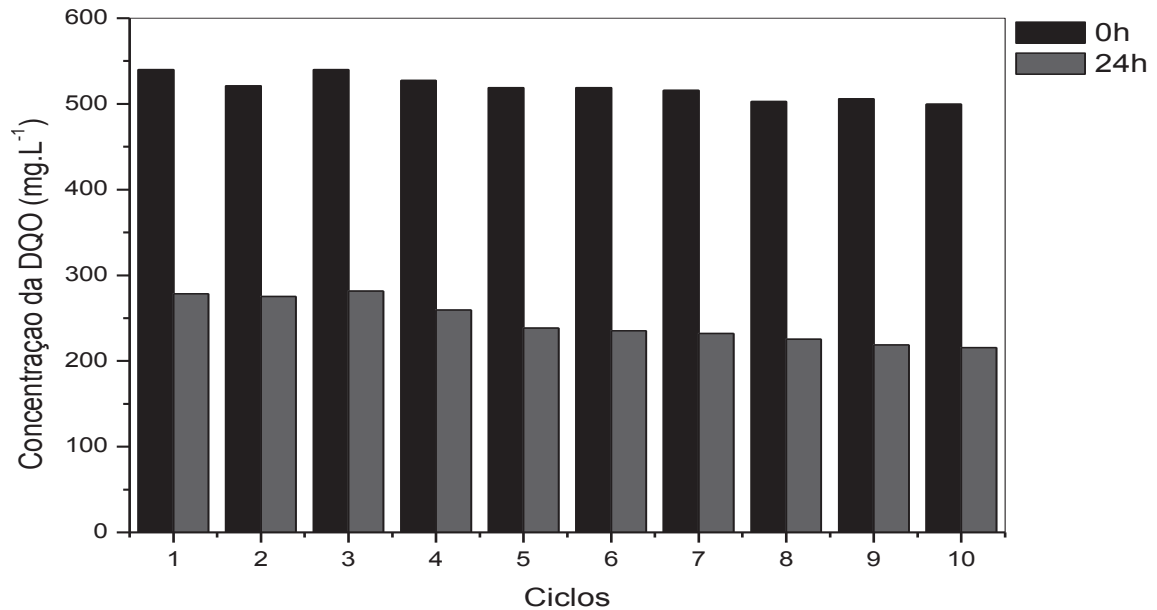
Nas Figuras 41 e 42 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção da DQO total no TR de 24 horas.

No TR de 24 horas as remoções de DQO total ocorreram em todos os ciclos com eficiência média de remoção de 53%. Embora essa remoção tenha sido inferior ao TR de 48 (56%) horas esse percentual é relevante comparado ao trabalho de Pinheiro *et al.* (2012) que obtiveram, em 4 dias de operação 71% de remoção de DQO em meio aquoso contendo benzeno, por ação do *Aspergillus niger*, crescendo na forma de biomassa imobilizada, em reatores em bateladas.

A maior remoção ocorreu no 10º ciclo com percentual de 57%. A concentração inicial nesse ciclo foi de 499 mg.L⁻¹ e a final foi de 215 mg.L⁻¹, no qual essa concentração final não se enquadrou no previsto da Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, citada na Tabela 6.

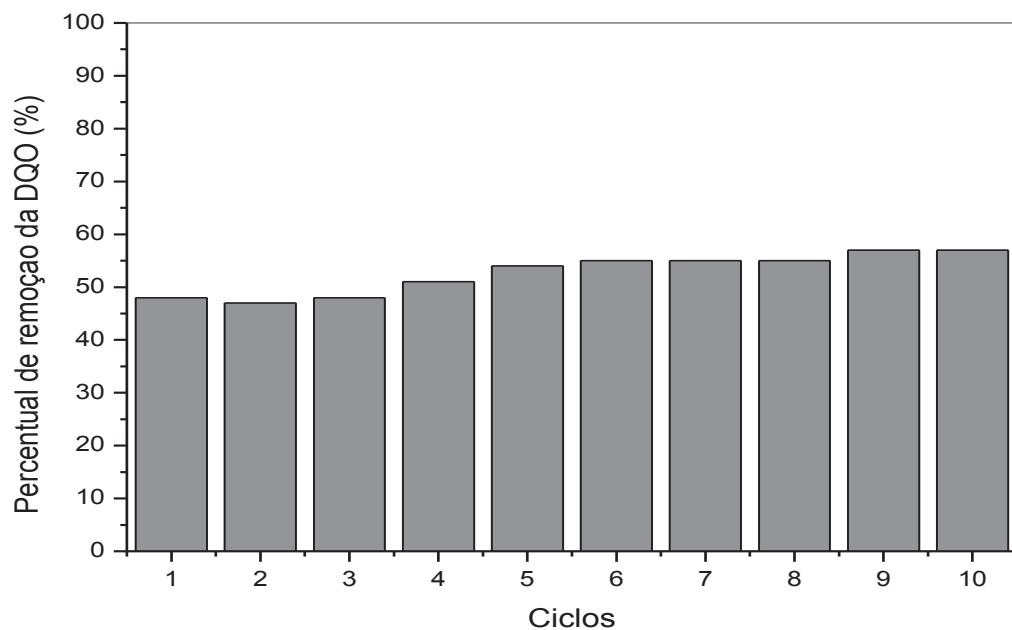
A menor remoção ocorreu no 2º ciclo, no qual a concentração inicial foi de 520 mg.L⁻¹ e a final foi de 275 mg.L⁻¹, apresentando eficiência de remoção de 47%.

Figura 41 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L^{-1}) nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas



Fonte: Autor (2015).

Figura 42 - Percentuais de remoção da DQO total (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 24 horas

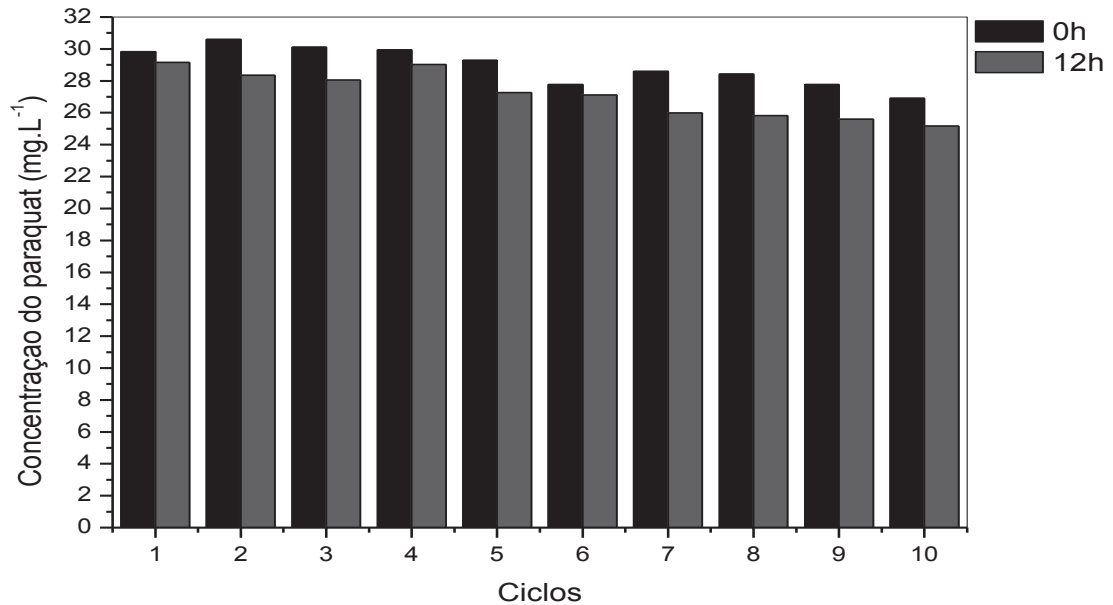


Fonte: Autor (2015).

Nas Figuras 43 e 44 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção do paraquat no TR de 12 horas.

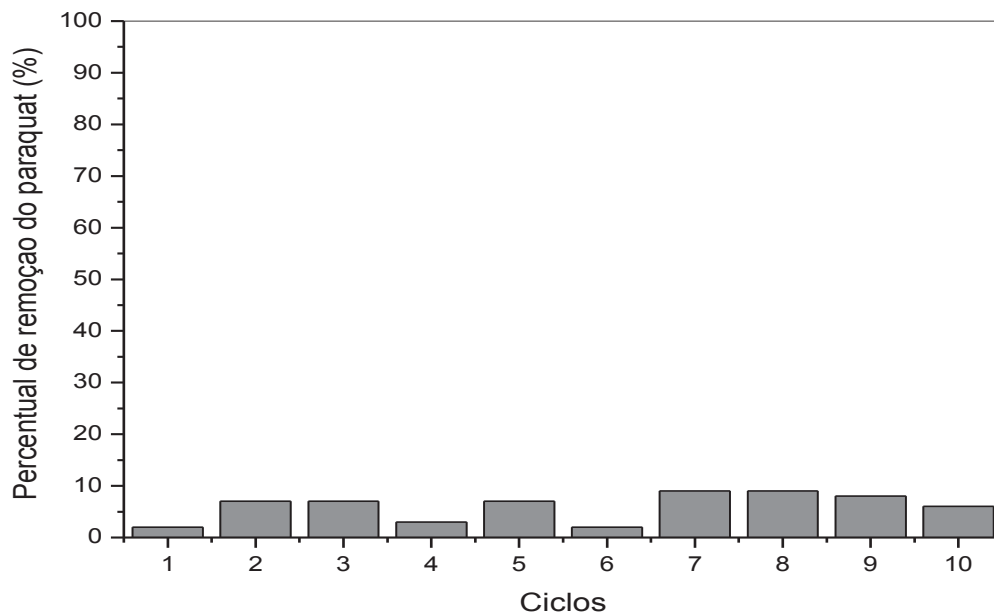
Houve remoção do pesticida em todos os ciclos estudados no TR de 12 horas, sendo que a maior remoção ocorreu no 8º ciclo com percentual de 9%, na qual não se enquadrava na Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, citada na Tabela 6. A remoção média no ciclo de 12 horas foi de 6%.

Figura 43 - Variação da concentração do paraquat (mg.L^{-1}) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas



Fonte: Autor (2015).

Figura 44 - Percentuais de remoção do paraquat (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas



Fonte: Autor (2015).

Comparando as remoções de paraquat nos diferentes TR estudados, os melhores resultados ocorreram nas bateladas sequenciais aeradas com biomassa imobilizada no TR de 8 dias, pois nessas bateladas a remoção média foi de 40%, e as melhores remoções ocorreram no 1º e 2º ciclo com percentual de 89% e 80% respectivamente.

Em contrapartida, nas bateladas com biomassa dispersa, o percentual de remoção de paraquat foi de 44% nos RFG no último tempo reacional (30 dias). Mesmo assim, as remoções nas bateladas com biomassa imobilizada foram mais significativas do ponto de vista do TR, pois foram necessários 8 dias de reação para remover quase o mesmo percentual de paraquat das bateladas de 30 dias (44%) com biomassa dispersa. As menores remoções ocorreram no RBS nos TR de 48, 24 e 12 horas com percentuais de 17%, 10% e 6%, respectivamente.

As melhores eficiências de remoções nas bateladas com biomassa imobilizada podem estar associadas ao fato dos micro-organismos degradarem com mais eficiência o poluente, estando aderidos em meio suporte, pois segundo Sharma e Gupta (2012), a imobilização de células fúngicas em bateladas apresenta melhor desempenho do que utilizar células livres, uma vez que o tempo de adaptação e consequentemente o tempo de biodegradação ficam reduzidos.

Souza Neto (2012) encontrou melhores resultados quando utilizou biomassa imobilizada para a remoção da matéria orgânica de água sintética contendo atrazina, deltametrina, metil paration e paraquat, em reatores em bateladas com biomassa dispersa e imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

Com biomassa dispersa, o autor empregou tempos de reação de 1, 3, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 dias, o que resultou numa média de remoção de 37% nesses tempos. Com biomassa imobilizada, os tempos de reação analisados foram de 1, 2, 3, 4, 5 e 7 dias durante 4 ciclos, e a maior remoção da matéria orgânica foi encontrada no 1º ciclo com percentual de 75%, comportamento parecido ao da presente pesquisa que apresentou melhores remoções de matéria orgânica no 1º ciclo com percentual de 89%, utilizando biomassa imobilizada.

Nesta etapa da pesquisa foi realizado o ensaio de adsorção do paraquat no material suporte (espumas de poliuretano), visando verificar a quantidade de pesticida adsorvido no meio suporte. O resultado do teste de adsorção está apresentado na Tabela 12.

O ensaio de adsorção foi realizado sem a interferência do fator biológico, pois não houve adição do fungo *Aspergillus niger* AN 400 no reator.

Verificou-se que o material suporte alcançou o ponto de saturação para o pesticida em 20 minutos, no qual resultou em uma capacidade máxima de adsorção de 0,087g do

pesticida paraquat em 15 g de espuma de poliuretano, ou seja, 0,0058 g de pesticida por grama de espuma de poliuretano.

Tabela 12 - Ensaio de adsorção do paraquat no material suporte com intervalos de tempo determinados

Tempo (min)	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	Co-Ce(mg/L)	(Co-Ce) x V (mg)	
0	30	30	0	0	
2	30	29,9	0,1	0,4	
4	30	29,4	0,6	2,4	
5	30	27,2	2,8	11,2	
6	30	26,7	3,3	13,2	
8	30	27,2	2,8	11,2	
10	30	26,3	3,7	14,8	
15	30	25,8	4,2	16,8	
20	30	25,6	4,4	17,6	Σ: 87,6
25	30	28,5	1,5	6	
30	30	29,6	0,4	1,6	
35	30	29,4	0,6	2,4	
Σ				97,6	

Fonte: Autor (2015).

Sendo;

C₀: Concentração de paraquat afluyente (mg/L);

C_e: Concentração de paraquat no efluente (mg/L);

V: Volume (L)

Ao realizar o balanço de massa total de pesticida removido pelo sistema ao longo de todo o tempo de operação do reator, verificou-se remoção de 0,46 g de pesticida. Considerando 15 g de espuma presentes no reator, haveria 0,03 g de pesticida para cada grama de material suporte, valor este muito superior à capacidade de adsorção da espuma de poliuretano que foi de 0,0058 g de pesticida por grama de espuma. Portanto, isso significa que a adsorção não foi o principal mecanismo de remoção do paraquat, comprovando que a remoção do pesticida decorreu da ação dos micro-organismos presentes no reator.

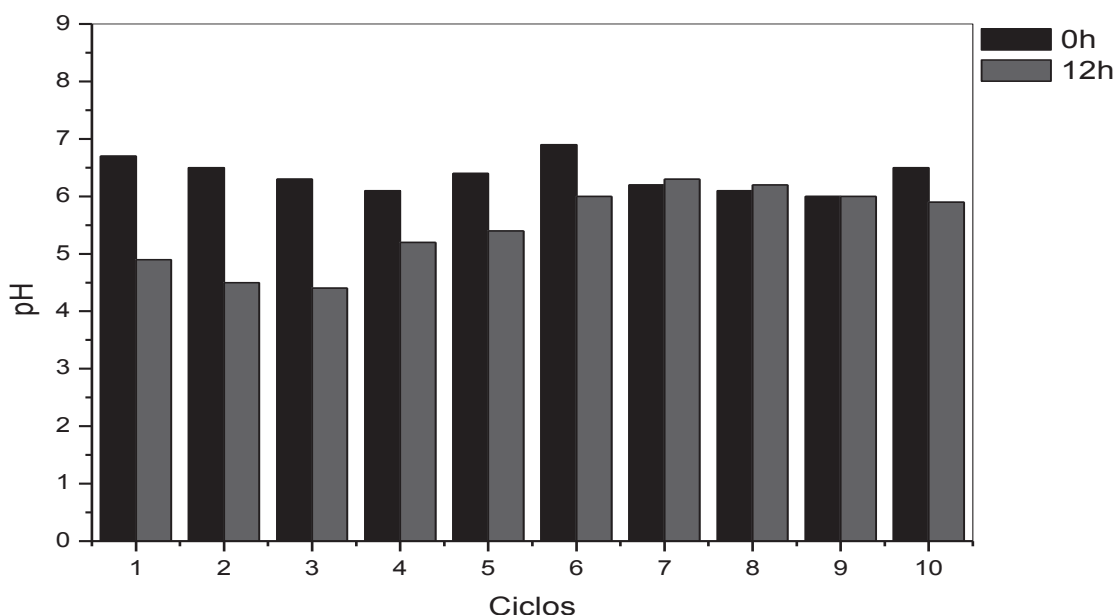
No trabalho de Vilar *et al.* (2012) que trataram efluentes contendo pesticidas, os autores destacaram que os pesticidas s-metolachlor alachlor e terbutylazineno apresentaram

reduções de suas concentrações de 30 a 40% no reator com biomassa imobilizada, em decorrência da adsorção sobre o biofilme.

Na Figura 45 estão representadas as variações de pH nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas.

Os valores de pH no TR de 12 horas também tiveram pouca variação, sendo os três primeiros ciclos os que apresentaram maiores variações.

Figura 45 - Valores de pH obtidos no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas



Fonte: Autor (2015).

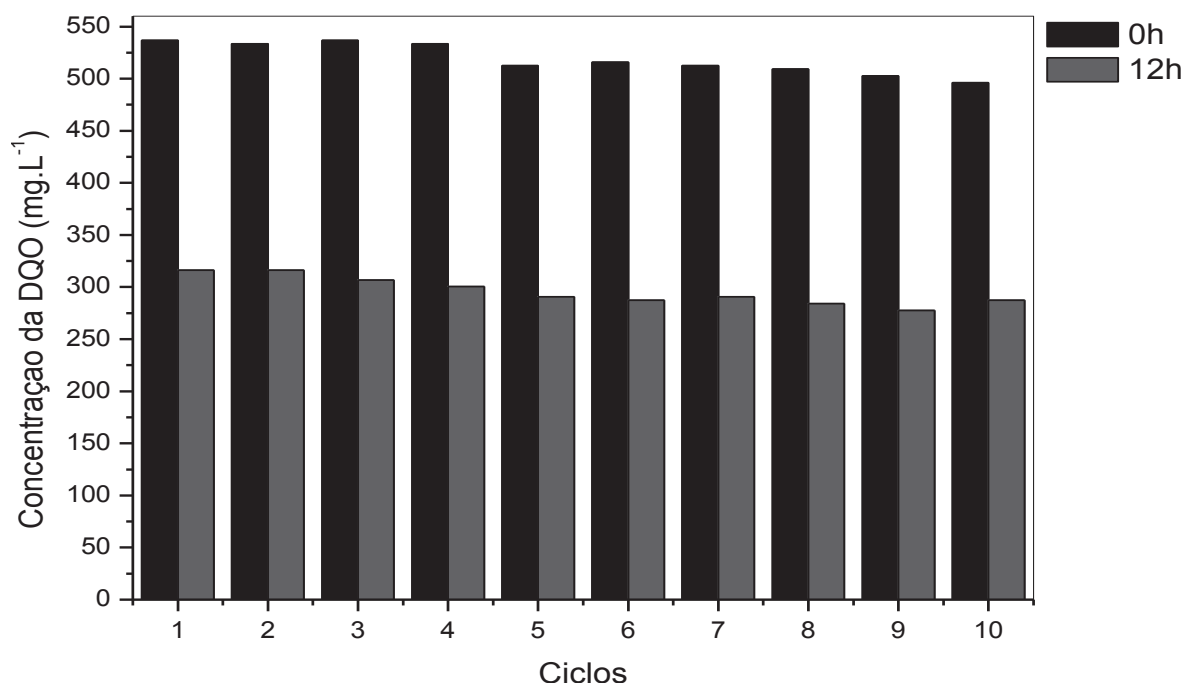
Nas Figuras 46 e 47 estão apresentadas as variações das concentrações e a eficiência de remoção da DQO total no TR de 12 horas.

A eficiência média de remoção da DQO total no TR de 12 horas foi de 43%, sendo que o 9º ciclo apresentou a maior remoção no valor de 44%. Apesar de ter ocorrido remoção de DQO total em todos os ciclos do TR de 12 horas, os percentuais foram menores em relação ao TR de 48 e 24 horas, 56% e 53%, respectivamente. Isso pode estar relacionado a não metabolização dos subprodutos, pois Silva (2012) corroborado por Ali *et al.* (2008), Casas *et al.* (2009) e Ikeda *et al.* (2006), explicaram que a não metabolização dos subprodutos produzidos pode estar ligado as baixas remoções de matéria orgânica. No entanto, esses subprodutos seriam decorrentes da oxidação do substrato primário ou do cossustrato (glicose).

No caso da glicose, Ali *et al.* (2008) e Ikeda *et al.* (2006) afirmaram que a utilização desse cossubstrato pelos fungos promove a quebra de suas ligações químicas e automaticamente a produção de metabólitos nos quais podem ser acumulados no interior da célula ou excretados. Portanto, as baixas eficiências de remoção de matéria orgânica podem estar associadas também a presença de produtos secundários no meio, oriundos da degradação da glicose pelo fungo, pois Zhu *et al.* (2013) ao utilizarem cepa bacteriana de *Alcaligenes faecalis* JBW4 para a remoção biológica do pesticida endossulfan, detectaram a presença de alguns metabólitos como o diol endossulfan, a lactona endossulfan e o sulfato de endossulfan a partir dessa degradação e consequentemente baixas remoções de matéria orgânica. No caso desta pesquisa, os possíveis metabólitos não foram identificados.

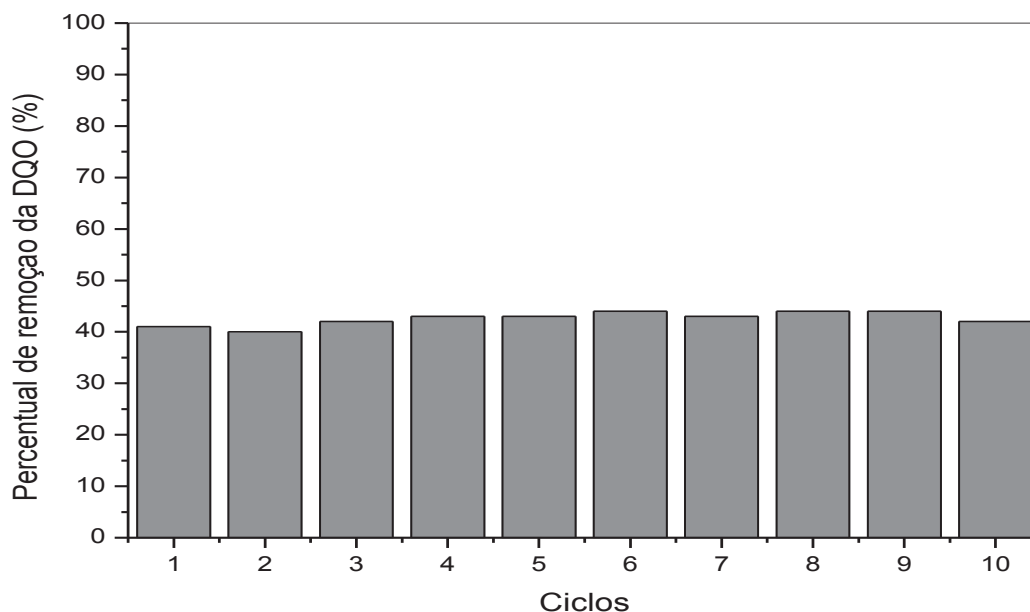
No TR de 12 horas nenhum ciclo teve suas concentrações reduzidas a ponto de atender a Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, pois a menor concentração encontrada no 9º ciclo foi de 277 mg.L⁻¹. A menor remoção ocorreu no 1º ciclo, sendo que a concentração inicial foi de 536 mg.L⁻¹ e a final de 316 mg.L⁻¹, com eficiência de remoção de 41%.

Figura 46 - Variação da concentração da matéria orgânica expressa em termos de DQO total (mg.L⁻¹) nas bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas



Fonte: Autor (2015).

Figura 47 - Percentuais de remoção da DQO total (%) no reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada no TR de 12 horas



Fonte: Autor (2015).

5.4 Microscopia

A contagem de bactérias e fungos ao final das bateladas sequenciais com biomassa imobilizada revelou a predominância da espécie *Aspergillus niger* AN 400 no reator, mesmo com a presença de bactérias, que estavam em menor quantidade.

As diluições realizadas para essa análise foram de 10^{-1} a 10^{-5} , entretanto apenas na diluição de 10^{-3} , obteve-se a melhor visualização das colônias. A concentração de micro-organismos como Unidade Formadora de Colônia (UFC) está representada na Tabela 13.

Tabela 13 - Contagem de micro-organismos ao final das bateladas sequenciais com biomassa imobilizada

MICRO-ORGANISMO	(UFC/mL)
Fungos	$4,2 \times 10^4$
Bactérias	$3,4 \times 10^3$

Fonte: Autor (2015).

Uma explicação para justificar o maior crescimento de fungos aos das bactérias no reator é que os fungos possuem capacidade de ajustamento aos diversos tipos de meios. No entanto, isso pode ter favorecido a predominância dessa espécie frente às bactérias (More *et al.*, 2010). Além disso, os fungos apresentam vantagens de crescimento frente às bactérias quando os mesmos estão aderidos em material suporte, pois esse crescimento favorece o predomínio da espécie inoculada sobre as demais culturas livres em suspensão, com a formação de micro-ambientes especiais devido à interação entre as espécies (PEREIRA, 2001).

Segundo Van Leeuwen *et al.* (2012) para a eficiência do processo de biorremediação, é importante a ação conjunta de fungos e bactérias, pois esses micro-organismos são os maiores decompositores encontrados na natureza. Apesar do consórcio bacteriano-fúngico ser atraente, deve-se avaliar a contaminação bacteriana descontrolada, o que não ocorreu no presente estudo.

6 CONCLUSÃO

O teste de toxicidade em placas mostrou que a espécie *Aspergillus niger* AN 400 cresceu em todas as concentrações testadas, além do controle que não possuía o paraquat.

Na operação dos reatores em bateladas aeradas com biomassa fúngica dispersa, a maior remoção do paraquat ocorreu nos RFG, ratificando a influência positiva da glicose na degradação do tóxico em estudo. A remoção de DQO nos reatores com biomassa dispersa não foi influenciada pela presença de glicose.

As maiores variações de pH ocorreram nos reator RFG. Houve consumo das três formas nitrogenadas nos reatores com biomassa dispersa. A melhor remoção de paraquat nos RBS ocorreu com TR de 8 dias. Nos demais TR de 48, 24 e 12 horas, não houve resposta eficiente de remoção de paraquat.

Apesar dos resultados das remoções de matéria orgânica expressa em termos de DQO e do pesticida terem sido melhores nas bateladas com biomassa imobilizada, nem todas as concentrações finais das análises se enquadraram no previsto na Legislação ambiental. Somente a amônia e a DQO estavam abaixo dos limites permitidos pela legislação.

O teste de microscopia revelou a predominância da espécie *Aspergillus niger* AN 400 no RBS, mesmo com a presença de bactérias, que estavam em menor quantidade.

Por fim, o teste de adsorção mostrou que o principal mecanismo de remoção do paraquat decorreu da ação dos micro-organismos presentes nos reatores com biomassa imobilizada.

A pesquisa mostrou que é viável a remoção biológica de paraquat em reatores com inóculo da espécie *Aspergillus niger* AN 400.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugeridos os seguintes estudos para a continuidade do tema desenvolvido na presente pesquisa:

- Identificar os metabólitos formados a partir da biodegradação do paraquat.
- Realizar experimentos em outras matrizes, a fim de alcançar melhores remoções do pesticida em estudo.
- Verificar a atividade enzimática do fungo *Aspergillus niger* AN 400 na presença do paraquat.

REFERÊNCIAS

- ADHOUM, N.; DHAOUADI, A. Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 637, p. 33–42, 2009.
- AGRA, A. C. Tratamento de águas residuárias domésticas em reatores de biomassa dispersa e biomassa aderida. 2009. 90f. **Dissertação** (Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA). Campina Grande, Paraíba. 2009.
- AGROW REPORT. **Agrow's top**. Out. 2007. http://www.agrow.com/reports_2007.shtml. Acesso em: 17 de junho. 2014.
- ALI, N.; IKRAMULLAH.; LUTFULLAH, G.; HAMEED, A.; AHMED, S. Decolorization of Acid red 151 by *Aspergillus niger* SA1 under different physicochemical conditions. **World J Microbiol Biotechnol**, v.24, p. 1099–1105, n.7, 2008.
- ALMEIDA, A. O. Reator com leito de biomassa aderida aerado parcialmente aplicado ao tratamento de esgoto sanitário. 2010. 158f. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 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.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos: relatório anual 04/06/2001-30/06/2007**. Brasília, 2002.
- ANVISA, **controlando agrotóxicos nos alimentos**: O trabalho desenvolvido pela ANVISA, com as vigilâncias sanitárias dos estados do AC, ES, GO, MG, MS, PA, PE, PR, RJ, RS, SC, SP, TO, a FIOCRUZ/INCQS e os laboratórios IAL/SP, ION/FUNED, LACEN/PR E ITEP/PE. Relatório de atividades 2001-2004. Brasília 2005.
- APHA/AWWA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st edition. Washington, D. C. American Health Association, 2005.
- ARAÚJO, N. C. K. **Degradação de hidrocarbonetos por fungos filamentosos**. Monografia (Programa de Pós-Graduação em Microbiologia) Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2010.
- AUGUSTO, L. G. S. Agrotóxicos: nuevos y viejos desafíos para la salud colectiva. **Salud colectiva**. p. 5-8, 2012.
- BARBOSA, B.; BASTOS, CARLA.; WANDERLEY, P.R. C.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Pós-tratamento de efluente de filtro anaeróbio usado na remoção de corante têxtil de despejos sintético por uso de reator biológico com fungos. In: RODRIGUES, K. e MARINHO, G. **Fungos e Águas Residuárias Industriais: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199p, 2012.

BARROS, J. D. S.; SILVA, M. F. P. Práticas agrícolas sustentáveis como alternativas ao modelo hegemônico de produção agrícola. **Sociedade e Desenvolvimento Rural on line**. v. 4, n. 2, 2010.

BASTOS, R.X. Legislação sobre controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano. **In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – AIDIS**, San Juan, Porto Rico. Anais. 2004.

BOTELHO, R. G.; MAGALHÃES C. F.; SANTOS, J. B. Toxidade de Herbicidas para a bactéria *Escherichia coli*. **XXVII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**. 19 a 23 de julho de 2010.

BRAIBANTE, F. E. M.; ZAPPE, A. J. A Química dos Agrotóxicos. **Química nova na escola**. v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

BRANCO, S. M. **Natureza e agroquímicos**. 2º ed. São Paulo: Moderna, 2003.

BRAND, D. Fisiologia e crescimento dos fungos nematofagos cultivados em meio solido. **Tese** (Doutorado em Processos Biotecnológicos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2006.

BRASIL. **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Brasília, 1996.

CAMPO, J.; MASIÁ, A.; A BLASCO, C.; PICÓ, Y. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four mediterranean river basins, **Journal of hazardous materials**, v. 263 p. 146–157, 2013.

CARTER, A. How pesticides get into water and proposed reduction measures, **Pestic Outlook**, v. 11, p.149–56, 2000.

CASAS, N.; PARELLA, T.; VICENT, T.; CAMINAL, G.;SARRA, M. Metabolites from the biodegradation of triphenylmethane dyes by *Trametes versicolor* or laccase. **Chemosphere**, v. 75, n. 10, p. 1344-1349, 2009.

CELESTINO, P.; SIQUEIRA, P. J.; LIMA, C. C. P.; ARAÚLO, S. R.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Tratamento de água com BTX por reatores em bateladas com inóculo fúngico. In: RODRIGUES, K. e MARINHO, G. **Fungos e Aguas Residuárias Industriais: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199p, 2012.

CERETI, C. F.; ROSSINI, F.; FEDERICI, F.; QUARANTINO, D.; VASSILEV, N.; FENICE, M. Reuse of microbially treated olive mill wastewater as fertiliser for wheat (triticum durum desf.) **Bioresource technology**, v. 91, n. 2, p. 135 - 140, 2004.

CHANDER, M.; ARORA, D. S.; BATH, H. K.; Biodecolourisation of some industrial dyes by white-rot fungi. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, Hampshire, v. 31, n. 2, p. 94-97, 2004.

CLARKE, O. B.; PORTER, A. N.; MARRIOTT, J. P.; BLACKBEARD, R. J. Investigating the levels and trends of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl in sewage sludge. **Environment International**, v. 36, p. 323–329, 2010.

COLER, R. A.; COLER, R. R.; FELIZARDO, E. K. G.; WATANABE, T. Applying Weight Gain in *Pomacea Lineata* (Spix 1824) (Mollusca: Prosobranchia) a Measure of Herbicide Toxicity. **Braz. J. Biol.**, v. 65, p. 617-623, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO n. 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 12 de out. 2014. Acesso em: 07 out. 2014.

CONCEIÇÃO, D. M. Fungos filamentosos isolados do rio Atibais, SP e refinaria de petróleo biodegradadores de compostos fenólicos. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 72, n. 1, p. 99-106, 2005.

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.

DUBUS I. G.; HOLLIS J. M.; BROWN C. D. Pesticides in rainfall in Europe. **Environ Pollut.** v. 44, p.110-331, 2000.

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***. v. 249, p. 1206-1211, 2009.

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma Introdução à Biologia, Bioquímica e Biotecnologia**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. Rio Grande do Sul. 2010.

GABIATTI, N. C. Seleção de micro-organismos para conversão de amônio em nitrito e eliminação de nitrogênio de efluente sintético. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

GEISSELER, D.; HORWATH, W. R.; JOERGENSEN, R. G.; LUDWIG, B. Pathways of nitrogen utilization by soil microorganisms - A review. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 42, p. 2058 -2067, 2010.

GIBSON, G.; KOIFMAN, S. Consumo de agrotóxicos no Estado do Paraná, Brasil. **Saúde Pública**, v. 24, p. 240–270, 2008.

GIRI, A.; DHINGRA, V.; GIRI, C. C.; SINGH, A.; WARD, O. P. E NARASU, M. L.; Biotransformations using plant cells, organ cultures e enzymes systems: currents trends and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 175-199, 2001.

GRIFFIN, D. H. **Fungal physiology**. 2º ed. New York: Wiley-Liss, 1994.

GUIMARAES, M. S. O. Coleta, isolamento e identificação de fungos Presentes em sistemas de tratamento de efluentes de indústria petroquímica para utilização em processos degradação

de hidrocarbonetos aromáticos. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, 2009.

HAGESKAL, G.; LIMA, N.; SKAAR, I. The study of fungi in drinking water. Review. **Mycological research**, v. 113, p. 165–172, 2009.

HAI, F. I.; MODIN, O.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K.; NAKAJIMA, F.; NGHIEM, L. D. Pesticide removal by a mixed culture of bacteria and white-rot fungi. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 459–462, 2012.

HAN, H. ZHAO, Q.; HOU, B. ZHUANG, H.; JIA, S.; FANG F. Nitrogen removal from coal gasification wastewater by activated carbon technologies combined with short-cut nitrogen removal process. **Journal of environmental sciences**, 2014.

HARBHAJAN, S. Mycoremediation : fungal bioremediation . **New Jersey**, 2006.

IKEDA, Y.; PARK, E.Y.; OKUDA, N. Bioconversion of waste office paper to gluconic acid in a turbine blade reactor by the filamentous fungus *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 8, p. 1030-1035, 2006.

JASZEK, M.; GRZYWNOWICZ, K.; MALARCZYK, E.; LEONOWICZ, A. enhanced extracellular laccase activity as a part of the response system of white rot fungi: trametes versicolor and abortiporus biennis to paraquat-caused oxidative stress conditions. **Pesticide biochemistry and physiology**, v.85, p. 147–154, 2006.

JILANI, S. Comparative assessment of growth and biodegradation potential of soil isolate in the presence of pesticides. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 20, p. 257–264, 2013.

JIRKU, V.; MASÁK, J.; CEJKOVÁ, A. Short Communication Significance of physical attachment of fungi for bio-treatment of water. **Microbiol. Res.** v.156, p. 383–386, 2001.

JOVICIĆ, N.; JOVANOVIĆ, D. Al, Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, p. 149–155, 2009.

JUNIOR, A.P. O.; SANTOS, R. C. T.; BRITO, M. N.; RIBEIRO, L. M. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p.589-593, 2002.

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.

KOUTSOTOLI, A.D.; DIMOU, D.S.; ALAMANOS, Y.P.; MAIPA, V.E. KYRIACOU, A.; LASARIDI, K. E.; KOTSOU, M.; BALIS, C.; PILIDIS, G. Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater. **Process Biochemistry**, v. 40, n.3-4, p.1401-1408, 2005.

LEMOS J. L. S.; BARROS, C. A.; OLIVEIRA, S. D.; REICHE, A. P. Fungos Filamentosos: agentes de degradação de petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). **Série Tecnologia Ambiental**, v. 46, 58f, Rio de Janeiro, 2008.

LIU, Z. Y.; GUO, H. Q.; HE, H.; SUN, C. Sorption and cosorption of the nonionic herbicide mefenacet and heavy metals on soil and its components. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 427–434, 2012.

LLOYD-SMITH, M. Environmental Advocacy (Non US). **Encyclopedia of Toxicology** p.353-365, 2014.

LONDRES, F.; **Agrotóxicos no Brasil: uma guia para a ação da vida**. Rio de Janeiro, 2011.

LOPES, M.; MELO, I.; WANDERLEY, P.R. C.; ARAÚLO, S. R.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Influência do cosubstrato na remoção de nutrientes e de matéria orgânica de água residuária sintética contendo fenol, por uso de reator com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400. In: RODRIGUES, K. e MARINHO, G. **Fungos e Aguas Residuárias Industriais: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199p, 2012.

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.

MACIEL, G. M. Desenvolvimento de bioprocesso para a produção de xilanases por fermentação no estado sólido utilizando bagaço de cana de açúcar e farelo de soja. **Dissertação** (Mestrado em Processos biotecnológicos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 88p, 2006.

MANDELBAUM, R.T.; ALLEN, D.L.; WACKETT, L.P. Isolation and characterization of *Pseudomonas* sp. that mineralized the s-triazine herbicide atrazine. Appl. **Environ. Microbiol.** v. 61 p. 1451 – 1457, 1995.

MARIA, K.; GRACIELA, C.; ZAUSCHER, F. Biodegradation of two commercial herbicides (Gramoxone and Matancha) by the bactéria *Pseudomonas putida*. **Electronic J. Environ. Biotechnol** v. 5 p. 182–195. 2002.

MARTINS, R. M. C.; NOBRE, G. R.; RODRIGUES, K. A.; MARINHO, G. M. S.; Avaliação do potencial de degradação de atrazina em reatores em batelada aerada por *Aspergillus niger* AN400. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES**, 2009.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Ciências Biológicas e da Saúde**, Londrina, v. 34, n. 2, p. 175-186, 2013.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. Microbiologia ambiental. 2. ed. rev. e ampl. Jaguariúna: **Embrapa**, 2008.

MENTEM, J. O. Evolução do consumo de agrotóxicos no Brasil 2003-2007: resumo com base em dados publicados pela ANDEF - **Associação Nacional das Empresas de Defensivos Agrícolas**. Publicado em outubro de 2008.

MINISTÉRIO DA SAÚDE – MS. **Portaria n.2914 de 12 de dezembro de 2011**. Disponível em: <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/Portaria_MS_2914-11.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2014.

MMA (**Ministério do Meio Ambiente**). Informativo MMA, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/ascom/imprensa/marco2009/informma15.html>>. Acesso em: 14 set. 2014.

MOJOVIĆ, Z.; NKOVIĆ, P.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; DOSTANIĆ, J.; JOVIĆ-MOMANI, A.; FARES, S. A.; AHMAD T. Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy. **Solar Energy** v. 84 p.1157–1165, 2010.

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.

MOREIRA, J.C. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência e Saúde Coletiva**. Rio de Janeiro, v. 7, p. 299-311, 2002.

NETO, S. A. Remoção de matéria orgânica em matriz aquosa dopada com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina empregados em reatores em batelada inoculados com a *Aspergillus niger* AN 400. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 82f, 2012.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Saneamento e saúde**. Disponível em <<http://www.who.int/countries/bra/es>>. 2004. Acesso em: 23 set. 2014.

PAMBOUKIAM, C. R. Influência das condições do inoculo na morfologia do micro-organismo e na síntese de glicoamilase por *Aspergillus owamori*. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

PAN, L.; LIN, Y.; HE, P.; WANG, B. YIN, C. Genomic analysis of the aconidial and high-performance protein producer, industrially relevant *aspergillus niger* sh2 strain. **Gene**, v. 541, p. 107–114, 2014.

PEIXOTO, F. P. R. Tratamento de água residuária têxtil *in natura* por *aspergillus niger* AN 400 com o uso de etanol como cossubstrato. **Dissertação de Mestrado** (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental). 92f. Fortaleza – 2014.

PERALTA, R. M.; COELHO, J. S.; OLIVEIRA, A. L.; SOUZA, C. G. M.; BRACH, A. Effect of the herbicides bentazon and diuron on the production of ligninolytic enzymes by *Ganoderma lucidum*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, p. 156- 161, 2010.

PERES, F.; MOREIRA, J.C. **É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2003.

PINHEIRO, Z.; DAMASCENO, E.; SILVA, G.; ARAÚJO, R.; RODRIGUES, K.; MARINHO, GLÓRIA. Biodegradação de benzeno em reatores em batelada com biomassa

fúngica imobilizada. In: RODRIGUES, K. e MARINHO, G. **Fungos e Aguas Residuárias Industriais: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199p, 2012.

PINTO, A. P.; SERRANO, C.; PIRES, T.; MESTRINHO, E.; DIAS, L.; MARTINS TEIXEIRA, D.; CALDEIRA, A. T. Degradation of terbuthylazine, difenoconazole and pendimethalin pesticides by selected fungi cultures. **Science of the Total Environment**, p. 402–410, 2012.

PRADO, J. A. F. **Uso de agrotóxicos no Brasil: Controle social e interesses corporativos**. São Paulo: Annablume; FAPESP. 2002.

PROCÓPIO, S. O.; FERNANDES, M. F.; TELES, D. A.; FILHO, J. G. Toxicidade de Herbicidas Utilizados na Cultura da Cana-de-açúcar à Bactéria Diazotrófica *Azospirillum* brasilense. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 29, p. 1079-1089, 2011.

PUNEKAR, S. N.; SIROLA, B. R.; JAYASHRI, N. T.; AHUJA, M.; DAVE, K. A novel selectable marker based on *Aspergillus niger* arginase expression. **Enzyme and microbial technology**, v. 51, p. 53–58, 2012.

ROBERTS, T. R.; DYSON, J. S.; LANE, M. C. G. Deactivation of the biological activity of Paraquat in the soil environment: a review of long-term environmental fate. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 50, p. 3623-3631, 2002.

RODRIGUES, K. A. Uso de reatores biológicos com fungos para a remoção de fenol de água residuária sintética. 2006. 145f. **Tese** (Doutorado em saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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

RODRÍGUEZ, C. E.; MIR-TUTUSAUS, J. A.; MASÍS-MORA, M.; CORCELLAS, C.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D.; SARRÀ, M.; CAMINAL, G.; VICENT, T. Degradation of selected agrochemicals by the white rot fungus *Trametes versicolor*. **Science of the Total Environment**, p. 235–242, 2014.

ROEDE, J. R.; MILLER, G. W. Paraquat. **Encyclopedia of Toxicology**, p. 756-758, 2014.

SAMPAIO, G. M. M. S. Remoção de metil paration e atrazina em reatores de bancada com fungos. 2006. 113f. **Tese** (Doutorado em Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SANGTIEAN, T.; SCHMDIT, S. Growth of subtropical em fungi with different nitrogen sources using a new flotation culture, **Technique mycol research**, v. 106, n.1, p. 75-85, 2002.

SANT'ANNA JR., G. L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. 418p. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2010.

SANTOS, C. M. Mecanismos fisiológicos e bioquímicos da cana-de-açúcar sob estresses induzidos por deficiência hídrica e paraquat. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 108p, 2013.

SAUR, L.; RODRIGUES, M. F.; NIQUE, P. S.; MULLER, C.; BAGATINI, P. B.; VIANNA, M. R. M. R.; XAVIER, L. L. Efeitos do envelhecimento na atividade locomotora de *Drosophila melanogaster* como modelo de Parkinsonismo. **In: Salão de iniciação científica-Pontificia** Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 283-285, 2009.

SAYER, J. A.; GADD, G. M. Binding of cobalt and zinc by organic acids and culture filtrates of *Aspergillus niger* grown in the absence or presence of insoluble cobalt or zinc phosphate, **Mycological Research**, Cambridge, v. 105, p.1261–1267, 2001.

SCHMITT, G. C. Aspectos gerais e diagnóstico clinicolaboratorial da intoxicação por Paraquat. **Journal Bras. Patol. Med. Lab.** v.42. n.4. p.235-243. 2006.

SERRA, A.; DOMINGOS, F.; PRATA, M. M. Intoxicação por Paraquat. **Acta Médica Portuguesa**, v. 16, p. 25-32, 2003.

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, C. V. L.; ANDRADE, F. V. M.; RODRIGUES, K.; MARINHO, G. Remoção de DQO e nutrientes de efluente sintético de laticínio em bateladas sequenciais com *Aspergillus niger* AN 400. In: RODRIGUES, K. e MARINHO, G. **Fungos e Aguas Residuárias Industriais: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199p, 2012.

SILVA, F. G. C.; PINHEIRO, B. Z.; ANDRADE, F. V. M.; LIMA, C. C. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Estudo da remoção de fenol por *Aspergillus oryzae* em reatores biológicos. In: RODRIGUES, K. e MARINHO, G. **Fungos e Aguas Residuárias Industriais: Nova Tecnologia**. Recife: Imprima, 199p, 2012.

SILVA, M.; ESPOSITO, E. **O papel dos fungos na recuperação ambiental**. p. 337 –378, Caxias do Sul, 2004.

SILVEIRA, B. R. Degradação de 2,4-Dinitrofenol por *Aspergillus niger* AN 400 em reatores em bateladas. **Dissertação** (Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental) IFCE - Fortaleza, 99f, 2014.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. **Uso de defensivos é intensificado no Brasil**. Publicada em 30 de julho de 2012. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2278>. Acesso em: 14 ago. 2014.

SINITOX (Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas). **Estatística anual de casos de intoxicação e envenenamento: Brasil**. Rio de Janeiro – 1996.

SIQUEIRA, D. R. Bioprospecção de fungos amazônicos com atividade antifúngica frente aos fitopatógenos de pau-rosa (*Aniba rosaeodora ducke*). 2011.

SOROLLA, M. G.; DALIDA, M. L.; KHEMTHONG, P.; GRIDANURAK, N. Photocatalytic degradation of paraquat using nanosized Cu-TiO₂/SBA-15 under UV and visible light. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 1125–1132, 2012.

SOUZA, D.; MACHADO, A. S. Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 5, p. 644-647, 2003.

SPADOTTO, C. A. Avaliação de riscos ambientais do uso de defensivos agrícolas para a qualidade da água. **Horticultura Brasileira**, v. 27, 2009.

SRINIVASAN, P. Paraquat: a unique contributor to agriculture and sustainable development. **Prasanna Srinivasan**. India, 2004.

SUCEN – Superintendência de controles de endemias. **Normas de uso de praguicidas da Sucen**. Sorocaba, SUCEN, Serviço Regional, 2001.

SUDO, M.; KUNIMATSU, T.; OKUDO, T. Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan). **Water Research**, v.36, p. 315-329.2002.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – Ceará - SEMACE.

Portaria n. 154 de 22 de julho de 2002. Disponível em:

<http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95> Acessado em: 03 nov. 2014.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – SEMACE – Ceará.

Portaria n. 111 de 05 abril de 2011. Disponível em:

<http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=539> Acesso em: 02 nov. 2014.

SYNGENTA. Site: www.syngenta.com.br/pt/produtosemarcas/protecao-de-ultivos/Pages/herbicidas.aspx. **Syngenta**, 2009. Acesso em 16 de outubro de 2014.

TAŞTAN, B.E.; DONMEZ, G. Biodegradation of pesticide triclosan by *A. versicolor* in simulated wastewater and semi-synthetic media. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, 2014.

TRABULSI, L. R.; ALTERTHUM, F. **Microbiologia**. 4 ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 2004.

TROVÓ, A. G.; JUNIOR, O. G.; MACHADO, A. E. H.; NETO, W. B.; SILVA, J. O.

Degradation of the herbicide paraquat by photo-fenton process: optimization by experimental design and toxicity assessment. **J. Braz. Chem. Soc.** v.24, n.1, São Paulo, 2013.

VALENCIA, C. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas agrícolas **Dissertação de mestrado**. PUC – RIO. 2007.

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.

VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SANTOS, F. R. A.; DEZOTTI, M.; SOUSA, M.A.; GONCALVES, C.; BOAVENTURA, R. A.R.; ALPENDURADA, M.F. **Chemical Engineering Journal**. v. 209, p. 429–441, 2012.

VIRARAGHAVAN, T.; FU, Y. Removal of congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 239-247, 2002.

WANDERLEY, C. R. *Aspergillus niger* AN 400 como inóculo de reatores em batelada para remoção do corante vermelho de congo em meio aquoso sintético. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará). Fortaleza, 2007.

WHELLER, K. A. Influence of pH on the growth of some toxigenic species of *Aspergillus*, *Penicillium* and *Fusarium*. **International Journal of Food Microbiology**, n. 141-150, 1991.

WU, Y.; LI, T.; YANG, L. Mechanisms of removing pollutants from aqueous solutions by microorganisms and their aggregates: a review. **Bioresour Technol.** v. 107, p. 10–8, 2012.

YAO, F.; LIU, H.; WANG, G.; DU, L.; YIN, X.; FU, Y. **Determination of paraquat in water samples using a sensitive fluorescent probe titration method**. v. 25, p. 1245–1251, 2013.

YE, Z.; ZHU, W.; ZHAO, Q.; XIA, C. Removal of organic pollutants from mononitrotoluene (MNT) wastewater by reduced pressure distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p.1–5, 2013.

ZHU, L.; KONG, L.; ZHU, S.; XIE, H.; SU, K.; YAN, T.; WANG, J.; WANG, F.; SUN, F. Biodegradation of organochlorine pesticide endosulfan by bacterial strain *Alcaligenes faecalis* JBW4. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 2257 – 2264, 2013.