



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

**ALYNE VASCONCELOS CAVALCANTE**

**REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO CARMIM EM ÁGUA RESIDUÁRIA**  
**SINTÉTICA EM REATOR INOCULADO COM *Trametes versicolor***

**FORTALEZA**

**2019**

**ALYNE VASCONCELOS CAVALCANTE**

**REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO CARMIM EM ÁGUA RESIDUÁRIA  
SINTÉTICA EM REATOR INOCULADO COM *Trametes versicolor***

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

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Titular Glória Maria  
Marinho Silva

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Kelly de Araújo  
Rodrigues Pessoa

**FORTALEZA**

**2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Sistema de Bibliotecas - SIBI

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

---

CAVALCANTE, ALYNE VASCONCELOS.

REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO CARMIM EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA EM REATOR INOCULADO COM *Trametes versicolor* / ALYNE VASCONCELOS CAVALCANTE. - 2019.

65 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. GLÓRIA MARIA MARINHO SILVA.

Coorientação: Prof. Dr. KELLY DE ARAÚJO RODRIGUES PESSOA.

1. Biorremediação. 2. Glicose. 3. Lacase. 4. *Trametes versicolor*. I. Título.

CDD 628

---

ALYNE VASCONCELOS CAVALCANTE

REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO CARMIM EM ÁGUA RESIDUÁRIA  
SINTÉTICA EM REATOR INOCULADO COM *Trametes versicolor*

Dissertação submetida à Coordenação do  
curso de Pós Graduação em Tecnologia  
e Gestão Ambiental do Instituto federal  
do Ceará como requisito para obtenção  
do título de Mestre em Tecnologia em  
Gestão Ambiental

Aprovada em :

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glória Maria Marinho Silva (Orientadora)

Instituto Federal do Ceará - IFCE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kelly de Aaújo Rodrigues Pessoa

Instituto Federal do Ceará - IFCE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Técia Vieira Carvalho

Universidade Federal do Ceará – UFC/PADETEC

---

Prof. Dr. Marcus Vinicius Freire andrade

Instituto Federal do Ceará – Campus Sobral



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço

A Deus, pela força que somente Ele me dá e por renovar meu olhar a cada novo dia.

À minha família, sobretudo aos meus pais, pelo incentivo, compreensão de ausências, pelo amor, dedicação e por sempre me mostrarem desde o berço o valor que o ensino tem. É tudo por eles.

Às minhas professoras Glória e Kelly, pela orientação conjunta. À primeira, pela ajuda e correções. À segunda, por toda confiança, incentivo e carinho. Enfatizo que foi um dos maiores suportes que tive no ano que passou. Um desejo eterno de ser sua orientanda de vida. Obrigada!

Aos componentes da Banca Examinadora.

Aos companheiros do Latam que me receberam e que recebi. O aprendizado e convivência com vocês são impagáveis. Adoro todos.

A Nathália, por sempre me impulsionar e pela amizade que não sabíamos que seria construída.

Ao Gustavo e ao Cleber, pela ajuda, compreensão e por serem meu braço direito durante a execução das análises. Foi um prazer ter sido do mesmo time.

Aos colegas de mestrado.

Aos amigos que ganhei no IFCE.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

## RESUMO

A contaminação de ambientes aquáticos decorrente do lançamento de poluentes de diversos segmentos industriais é, atualmente, um grande desafio econômico, social e ambiental. Das atividades industriais, indústria têxtil se destaca pelo elevado volume de efluentes que contêm corantes, substâncias recalcitrantes com alta toxicidade. Nessa busca por tratamentos capazes de minimizar o alto grau de poluição, o tratamento biológico vem alcançando resultados consideráveis na remoção de corantes industriais, portanto este trabalho teve o objetivo de avaliar a degradação de efluente sintético contendo corante índigo carmim com concentração média de  $20,17 \text{ mg.L}^{-1}$  a partir do fungo *Trametes versicolor*, imobilizado em reator operado em semi-bateladas sequenciais utilizando glicose como fonte de carbono. A pesquisa envolveu aplicação de glicose na concentração de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  no início do tempo reacional (0 h) e reaplicação de  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$  após 24 horas (24 h') em 13 ciclos com duração de 48 horas, cada. A fração de amônia foi determinada no início e no fim de cada ciclo. Demanda química de oxigênio (DQO), glicose e pH foram verificados no início do ciclo (0 h), 24 horas depois (24 h), após reaplicação de glicose (24 h') e no final do ciclo (48 h). As concentrações de corante e da enzima lacase foram determinadas em alíquotas retiradas a cada 3 h, 5 h, 10 h, 24 h, 30 h, 34 h e 48 h. Nessas condições os resultados de remoção média de corante foram de 40,6% nas 24 horas iniciais e 54,4% ao final do ciclo. Para a fração nitrogenada,  $76 \pm 12,01\%$  de remoção de amônia. A DQO atingiu média de  $85 \pm 4,2\%$  de remoção, sendo que 7 ciclos foram satisfatórios para descarte em corpo receptor, segundo a resolução nº 02/2017 do COEMA. Em todos os ciclos o pH manteve-se em faixa ácida, a glicose foi consumida e seu acréscimo com 24 horas interferiu em mais degradação de corante. As concentrações de corante foram reduzidas em 50% e a inibição de lacase pode ter sido atribuída à prevalência de outras enzimas, não avaliadas neste trabalho, visto que o comportamento e liberação para o meio extracelular é dependente de muitos fatores como concentração de inóculo, de carbono, de glicose e de micronutrientes. Em geral o tratamento biológico mostrou-se apto e o micro-organismo foi satisfatório na remoção do corante índigo carmim, além da redução de importantes componentes responsáveis por impactos ambientais recorrentes das atividades antrópicas.

**Palavras-chave:** Biorremediação. Glicose. Lacase. *Trametes versicolor*..

## ABSTRACT

Contamination of aquatic environments due to the release of pollutants from various industrial segments is currently a major economic, social and environmental challenge. From the industrial activities, textile industry stands out for the high volume of effluents that contain dyes, recalcitrant substances with high toxicity. In this search for treatments capable of minimizing the high degree of pollution, biological treatment has been achieving considerable results in the removal of industrial dyes, so this work aimed to evaluate the degradation of synthetic effluent containing carmine indigo dye with an average concentration of  $20.17 \text{ mg.L}^{-1}$  from the fungus *Trametes versicolor*, immobilized in a reactor operated in sequential semi-batches using glucose as carbon source. The research involved application of glucose at a concentration of  $1.0 \text{ g.L}^{-1}$  at the beginning of the reaction time (0 h) and reapplication of  $0.7 \text{ g.L}^{-1}$  after 24 hours (24 h') in 13 cycles lasting 48 hours, each. The ammonia fraction was determined at the beginning and end of each cycle. Chemical oxygen demand (COD), glucose and pH were verified at the beginning of the cycle (0 h), 24 hours later (24 h), after glucose reapplication (24 h') and at the end of the cycle (48 h). Dye and laccase enzyme concentrations were determined in aliquots taken every 3 h, 5 h, 10 h, 24 h, 30 h, 34 h and 48 h. Under these conditions the average dye removal results were 40.6% in the initial 24 hours and 54.4% at the end of the cycle. For the nitrogen fraction,  $76 \pm 12.01\%$  ammonia removal. The COD reached an average of  $85 \pm 4.2\%$  removal, and 7 cycles were satisfactory for disposal in recipient body, according to COEMA Resolution n°. 02/2017. In all cycles the pH remained in the acid range, glucose was consumed and its 24-hour increase interfered with further dye degradation. Dye concentrations were reduced by 50% and laccase inhibition may have been attributed to the prevalence of other enzymes not evaluated in this paper, as the behavior and release to the extracellular medium is dependent on many factors such as inoculum concentration, carbon, glucose and micronutrients. In general the biological treatment proved to be adequate and the microorganism was satisfactory in the removal of the indigo carmine dye, besides the reduction of important components responsible for recurrent environmental impacts of anthropic activities.

**Keywords:** Bioremediation. Glucose. Laccase. *Trametes versicolor*.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Estrutura química do corante índigo carmim com destaque do grupo cromóforo. ....                                                | 18 |
| Figura 2- Rota de oxidação da molécula de índigo carmim a isantin.....                                                                    | 18 |
| Figura 3- <i>Trametes versicolor</i> crescido em placa de Petri. ....                                                                     | 33 |
| Figura 4- Reator inoculado com <i>Trametes versicolor</i> em crescimento.....                                                             | 34 |
| Figura 5- Remoção de corante em reator com biomassa imobilizada de <i>Trametes versicolor</i> . ....                                      | 39 |
| Figura 6- Varredura de efluente ao fim de 48 horas no ciclo 4. ....                                                                       | 41 |
| Figura 7- Verificação da redução de cor em amostras de entrada (0h), metade do tempo reacional (24h) e saída (48h). ....                  | 41 |
| Figura 8- Decaimento da concentração de corante ao longo de 13 ciclos.....                                                                | 42 |
| Figura 9- Concentração de glicose em reator com biomassa imobilizada de <i>Trametes versicolor</i> . ....                                 | 44 |
| Figura 10- Decaimento de matéria orgânica em forma de DQO solúvel em reator com biomassa imobilizada de <i>Trametes versicolor</i> . .... | 46 |
| Figura 11- Valores de pH em reator com biomassa imobilizada de <i>Trametes versicolor</i> . ....                                          | 48 |
| Figura 12- Concentração de amônia em reator com biomassa imobilizada de <i>Trametes versicolor</i> . ....                                 | 50 |
| Figura 13- Comportamento da enzima lacase em reator com biomassa imobilizada de <i>Trametes versicolor</i> . ....                         | 50 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Resultados e projeções nacionais. ....                                             | 11 |
| Tabela 2 - Características de tipos de corantes têxteis. ....                                 | 15 |
| Tabela 3 - Métodos físico-químicos de remoção de efluentes têxteis.....                       | 19 |
| Tabela 4 - Pesquisas com aplicação de <i>Trametes</i> na remoção de corantes. ....            | 23 |
| Tabela 5 - Enzimas envolvidas em biorremediação e suas funções. ....                          | 27 |
| Tabela 6 - Parâmetros específicos para lançamento de efluentes.....                           | 31 |
| Tabela 7 - Composição do meios de crescimento e basal para <i>Trametes versicolor</i> . ....  | 33 |
| Tabela 8 - Variáveis monitoradas durante os ciclos. ....                                      | 35 |
| Tabela 9 - Valores médios de parâmetros em 13 ciclos. ....                                    | 38 |
| Tabela 10 - Velocidade de degradação de corante índigo carmim em reator em semi-batelada..... | 43 |
| Tabela 11 - Teste ANOVA e de Tukey para dados entre os 13 ciclos.....                         | 53 |

## SUMÁRIO

|                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                             | <b>8</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>                                                              | <b>10</b> |
| 2.1. Objetivo geral .....                                                              | 10        |
| 2.2. Objetivos específicos .....                                                       | 10        |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                  | <b>11</b> |
| 3.1. Aspectos da indústria têxtil .....                                                | 11        |
| 3.2. Corantes, impactos ambientais e tratamentos .....                                 | 14        |
| 3.2.1 Índigo Carmim .....                                                              | 17        |
| 3.2.2 Tratamentos físico-químicos .....                                                | 19        |
| 3.3. Métodos de tratamento de águas residuárias em processos de<br>biorremediação..... | 20        |
| 3.3.1. Fungos basidiomicetos.....                                                      | 21        |
| 3.3.2. Enzimas com destaque em biorremediação .....                                    | 26        |
| 3.3.3 Desafios dos tratamentos biológicos.....                                         | 29        |
| 3.4. Regulamentações ambientais para lançamento de efluentes .....                     | 29        |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                                    | <b>32</b> |
| 4.1. Inóculo.....                                                                      | 32        |
| 4.2. Meios de crescimento e basal para o reator biológico .....                        | 33        |
| 4.3. Imobilização de biomassa e operação do reator biológico .....                     | 34        |
| 4.4. Monitoramento.....                                                                | 34        |
| 4.5. Determinação da enzima lacase.....                                                | 35        |
| 4.6. Contagem do número de colônias.....                                               | 36        |
| 4.7. Cinética química .....                                                            | 37        |
| 4.8. Comparação estatística dos dados.....                                             | 37        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                 | <b>38</b> |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>                                                              | <b>54</b> |
| <b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>                                        | <b>54</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                               | <b>55</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A nova realidade mundial, com o avanço de tecnologias industriais para a produção de produtos de consumo em massa, está atrelada às consequências do rápido crescimento e aos distúrbios e problemas de poluição. Além de outras necessidades, a demanda de água para diversas atividades cresceu e resultou em uma grande quantidade de águas residuais contendo grande número de poluentes (TAHIR et. al., 2016).

Nos últimos anos, a gestão da qualidade da água se tornou um interesse mundial, o que fez com que houvesse um engajamento de pesquisadores de várias áreas, visando contribuir com a regulação e redução de produtos altamente tóxicos e poluentes perigosos, como os corantes. Agências e organizações ambientais, incluindo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos reconheceram a urgência e, assim, estudos extensivos passaram a ser realizados para expor a curto e a longo prazo as repercussões do corante na saúde humana e na ecologia natural (LONG et al., 2017; SHABBIR et al., 2017).

Na tentativa de aliar desenvolvimento com responsabilidade ambiental, mecanismos de tratamento passaram a ser desenvolvidos, dentre eles, a biorremediação, que se utiliza de micro-organismos, como os fungos, para degradar compostos de difícil decomposição. Os fungos são hábeis produtores de enzimas, como a lacase, sendo muito bem adequadas para degradação de corantes têxteis em águas residuais (HOLKAR et.al., 2016). Esta enzima se destaca por ter baixa especificidade por substratos e vem sendo usada em processos biotecnológicos voltados à descoloração, devido sua capacidade de oxidar compostos recalcitrantes, como compostos fenólicos, organofosforados e corantes aromáticos, além de poder ser utilizada nos processos de síntese dos corantes têxteis (TROMBINI, OBARA-DOI; 2012).

Em relação à remoção de corantes presentes em efluentes industriais, novas tecnologias têm sido buscadas como alternativa às técnicas comumente usadas de processos físicos e químicos, por isso a aplicação de processos que envolvam micro-organismos está sendo amplamente estudada e testada, visto que o conhecimento das atividades metabólicas destes organismos é promissor frente aos grandes benefícios que os mesmos oferecem.

Em mecanismos de descoloração por degradação enzimática, o fungo *Trametes versicolor* se mostra capaz de alcançar capacidade de remoção entre 85% - 90%, como aplicações para remoção de corante *Black dicem* para couro (BACAR et al., 2011),

descoloração de 96% para corante *Red 40* (JARAMILLO et al., 2017) e descoloração entre 40% - 46% de *Indigo blue* por *Trametes orientalis* (ZHENG et al., 2017), por exemplo.

Como muitas dessas substâncias tem propriedades mutagênicas e carcinogênicas, alteram sistemas aquáticos, contêm considerável quantidade de metais pesados e alta concentração de matéria orgânica e recalcitrância, a contaminação de ambientes aquáticos decorrente da emissão desses compostos poluentes de segmentos industriais, como o setor têxtil, torna-se um desafio econômico, social e ambiental investir em tratamentos que reduzam os impactos e prejuízos causados pelo lançamento desses efluentes.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Investigar a capacidade do fungo *Trametes versicolor* na remoção de água residuária sintética contendo corante índigo carmim utilizando reatores operados em semi-bateladas sequenciais.

### 2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência da concentração de glicose como cossubstrato adicionado à água sintética no início do ciclo reacional e em tempo intermediário;
- Verificar eficiência da remoção de matéria orgânica em termos de DQO solúvel;
- Determinar a eficiência de remoção de amônia;
- Realizar contagem da população de bactérias e de fungos;
- Avaliar a produção da enzima lacase e relacioná-la à remoção de corante.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aspectos da indústria têxtil

O Brasil possui uma das últimas cadeias têxteis completas do Ocidente, onde a produção engloba desde as fibras até às confecções (ABIT, 2018). De acordo com Sousa (2017), dados do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior indicam que o setor é o segundo maior gerador de empregos e o segundo maior empregador da indústria de transformação. O setor reúne mais de 32 mil empresas, das quais mais de 80% são confecções de pequeno e médio porte, em todo o território nacional. Além disso, ele emprega cerca de 1,7 milhão de brasileiros, sendo que 75% são funcionários do segmento de confecção, e a tendência é de que 53% dos empresários elevem a produção nos próximos meses e 47% mantenham os níveis pouco acima dos registrados (DIÁRIO, 2017).

Quantitativos desta atividade foram tabelados conforme dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - ABIT (2017), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados e projeções nacionais.

|                                                | <b>Resultados</b>          | <b>Projeções</b>           |
|------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                                | 2017                       | 2018                       |
| <b>Produção vestuário</b>                      | 5,9 bi de peças            | 6,05 bi peças              |
| <b>Produção têxtil</b>                         | 1,77 mi ton                | 1,84 mi ton                |
| <b>Faturamento do setor têxtil e confecção</b> | R\$ 144 bi (US\$ 45 bi)    | R\$ 152 bi (US\$ 46 bi)    |
| <b>Investimentos</b>                           | R\$ 1.900 mi (US\$ 595 mi) | R\$ 2.250 mi (US\$ 685 mi) |
| <b>Geração de empregos</b>                     | 3.500 postos               | 20 mil postos              |
| <b>Exportação</b>                              | US\$ 1,0 bi (190 mil ton)  | US\$ 1,05 bi (200 mil ton) |
| <b>Importação</b>                              | US\$ 5,1 bi                | US\$ 5,7 bi                |
| <b>Saldo da balança comercial</b>              | US\$ 4,1 bi                | US\$ 4,6 bi                |

Fonte: ABIT (2017).

Legenda: (mi) – milhão; (bi) – bilhão; (ton) - tonelada

A indústria têxtil destaca-se como uma atividade de grande consumo de água, por conta das diferentes operações e processamentos, tornando-se potencial geradora de águas residuais. Essas águas residuais contêm produtos químicos como ácidos, álcalis, corantes, peróxido de hidrogênio, amido, surfactantes agentes dispersantes e sabões de metais (PAUL et al., 2012).

Durante o processamento de fibras têxteis, o corante não fixado na etapa de tingimento representa um grande problema às fontes de águas residuárias, já que a indústria têxtil produz altos níveis de corante e materiais sólidos flutuantes, sendo estimado que 5000 toneladas de materiais de tingimento são descarregadas no meio ambiente todos os anos (PIRKARAMI, OLYA; 2017).

Os processos da indústria têxtil podem ser resumidos em três grandes fases: fiação, tecelagem e beneficiamento. As etapas de fiação e tecelagem, que tratam, respectivamente, da transformação da fibra crua em fios, e destes em tecidos não acabados, através de operações unitárias puramente mecânicas não geram efluentes industriais, enquanto os demais processos desse tipo de indústria, que têm como objetivo transformar os materiais têxteis, a partir do estado cru, em artigos brancos, tintos, estampados e acabados são capazes de produzir um volume de despejo, equivalente a 6800 m<sup>3</sup> para cada 1000 m de tecido fabricados (COSTA, 2017).

Solano (2015) destacou que o tingimento pode ser obtido de forma contínua ou descontínua. No processo contínuo, o tecido depois de impregnado em banho preparado a partir de corantes sintéticos, é espremido entre dois rolos e passa por um processo de secagem. Já durante o processo descontínuo, o tecido é submetido a um movimento de vaivém enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo tintas e produtos auxiliares que promovem o ajuste da cor. De acordo com Alexandre (2015) as operações de beneficiamento e enobrecimento podem ser definidas como se segue:

- Engomagem: consiste na aplicação de uma goma sobre os fios dispostos na direção longitudinal, pois assim aumenta a sua resistência à tração e à abrasão durante a tecelagem. Alguns agentes para engomagem são naturais como amidos, féculas de milho, batata, mandioca ou são gomas sintéticas como a carboximetil celulose e os poliacrilatos, com a vantagem de gomas naturais gerarem um efluente biodegradável.
- Desengomagem: remoção da goma aplicada ao fio durante o processo de engomagem. É realizada para que não haja complicações na etapa de enobrecimento. Pode ser realizada por lavagem à quente, com uso de substâncias oxidantes tensoativos, sais (silicato de sódio, cloreto de magnésio ou cloreto de sódio), agentes complexantes ou enzimas.
- Purga ou limpeza: remoção de materiais oleosos e impurezas por reações de saponificação, emulsão e solvência. Na primeira ocorre transformação de ésteres de

ácidos graxos em sabões solúveis, na segunda ocorrerá a dispersão de óleo em água com auxílio de produtos tensoativos e na terceira ocorre dissolução de materiais solúveis em água quente. Pode haver adição de agentes oxidantes, enzimas e ácidos.

- Alvejamento: tratamento químico empregado na descoloração do que se quer branquear. É realizada uma oxidação com hipoclorito de sódio, clorito de sódio, peróxido de hidrogênio ou ozônio; ou faz-se uma redução com sais de sódio. Também podem ser usados tensoativos.
- Mercerização: é realizada após o clareamento para dar um brilho e antecipar a absorção do corante. Basicamente, isso é feito tratando tecido de algodão com uma alta concentração de hidróxido de sódio.
- Tingimento e estampagem: etapa em que são aplicados os matérias colorantes. É etapa determinante para o sucesso do produto, pois é desejado um alto grau de resistência em relação à luz e lavagem. O tingimento é geralmente realizado em solução aquosa, em que moléculas das fibras têxteis se combinam com o produto químico. A temperatura é fator importante na influência dos produtos químicos auxiliares.
- Acabamento: visa conferir ao material têxtil características finas adequadas para o consumidor, como maior brilho, maciez ao toque, resistência, impermeabilidade, diminuição da eletricidade estática, tratamento anti-ruga, repelência à sujeira, etc.

Uma vez que os compostos químicos utilizados nestas etapas são descartados sem prévio tratamento em rios ou outras fontes naturais de água, o impacto ambiental causado não apenas por coloração intensa, mas também por alterações de outras características iniciais da água, faz repercutir a problemática da grande geração de efluentes deste setor. Por isso a aplicação de rotinas de tratamento que permitam reduzir de forma total, e não apenas parcial, os contaminantes presentes se torna extremamente necessária para fins de preservação de corpos hídricos e da saúde humana (ALEXANDRE, 2015).

De acordo com Sinditêxtil (2018), o Ceará é o terceiro pólo têxtil do Brasil e um setor prioritário para o Estado. Um segmento estruturante por contribuir para a geração de empregos, atrair investimentos para o estado, alavancar as pequenas e médias empresas no seu entorno e possibilitar o aumento das exportações. Isso se deve ao fato de ser vocacionado para o setor têxtil, pois seu parque tecnológico é um dos mais modernos do Brasil, sua mão de obra

tem aptidões naturais, sua localização é estratégica para as exportações e sua infra-estrutura aero-portuária contribui para o aumento de competitividade da cadeia têxtil cearense.

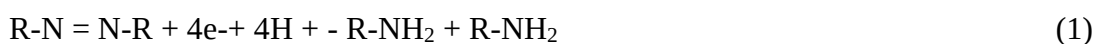
Em notícia do Diário do Nordeste (2018), com o Acordo de Complementação Econômica (ACE) 72, que entrou em vigor em 20 de dezembro de 2017, as tarifas de importação entre os países do Mercosul (Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai) e a Colômbia foram zeradas para os setores têxtil, automotivo e siderúrgico, facilitando e ampliando as possibilidades de negócios. Para a presidente do Sindicato da Indústria de Fiação e Tecelagem em Geral do Estado do Ceará (Sinditêxtil), Kelly Whitehurst, o acordo é importante para o setor cearense, uma vez que o mercado colombiano é muito significativo para o Ceará. A realização desse comércio com tarifa zero segue a regra de que o produto importado deve ser produzido desde o fio no país de origem.

### **3.2. Corantes, impactos ambientais e tratamentos**

A taxa de crescimento populacional, de estabelecimentos industriais e desenvolvimento econômico de forma geral aumentou a produção de resíduos industriais e domésticos municipais, sejam sólidos, líquidos ou mesmo gasosos, e muitos desses resíduos contêm metais pesados, produtos químicos orgânicos tóxicos, sais e pH excessivo, sendo assim uma grande questão ambiental da nova era adotar medidas que minimizem os impactos sofridos pelo meio ambiente (FUJITA; JORENTE, 2015).

Os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, que se fixam de alguma forma em um substrato e que apresentam como características desejáveis serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Essas características essenciais aos corantes somente foram conseguidas com o surgimento dos corantes sintéticos. Atualmente, todos os corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos (RITTER, 2016).

As moléculas de corante apresentam complexa estrutura aromática e cerca de 50% dos variados tipos existentes e aplicados em ramos industriais diversos possui o grupamento (-N=N-) característico dos chamados corantes azo. O cromóforo do grupo azo (-N=N-) presentes em corantes aniônicos e não-iônicos são conhecidos por resultarem na formação de aminas aromáticas altamente tóxicas (AAs) em ambientes anaeróbios quando são submetidos a uma clivagem redutiva representada pela Equação 1 (XIANG et al., 2016):



Desde 1856, quando o primeiro corante sintético foi relatado, o uso comercial de corantes aumentou muito e o destaque para os corantes azo se dá por serem os mais versáteis e os que apresentam a maior variedade de cores, tendo ampla aplicações em têxteis, alimentos, plásticos, produtos farmacêuticos, cosméticos, impressão em papel, couro e outras indústrias. Aproximadamente, meio milhão de toneladas desses corantes são produzidos todos os anos em todo o mundo e representam dois terços do mercado total de corantes (SI, YUAN, CUI; 2015) e, no caso do setor têxtil, foi recentemente estimado que 200.000 t de corantes produzidos anualmente são perdidos durante o tingimento e operações de acabamento devido a processos de tingimento ineficientes.

Estima-se que cerca de 10 a 15% dos corantes utilizados nas indústrias de bronzeamento, têxteis, cosméticos, alimentos, papel, plástico e biomédica são perdidos nos efluentes durante as operações de tingimento (LEITE et al., 2016; LI et al., 2017) e outra grande preocupação além da remoção de corantes, é também a diminuição da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e partículas em suspensão de baixa biodegradabilidade, que são fortes indicadores de poluição, destaca Solano (2015).

De acordo com Costa (2017), os corantes têxteis podem ser classificados segundo duas frentes: estrutura química e método de aplicação. Na primeira, são agrupados a partir da presença de grupos químicos semelhantes, dentre os quais estão os grupos azo, nitrofenol, nitrosofenol, sulfônico e pirimidina. Na segunda encontram-se, entre outros, os corantes ácidos, básicos, dispersos, diretos, reativos e à cuba. Os corantes aderem em superfícies compatíveis por meio de adsorção física, retenção mecânica ou por formação de ligações covalentes, complexos de sais ou metais. Na Tabela 2 estão agrupadas algumas características de alguns destes tipos.

Tabela 2 - Características de tipos de corantes têxteis.

| <b>Tipos de corantes</b> | <b>Características</b>                                                                                                                                      | <b>Utilização</b>       |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Ácidos                   | Corantes aniônicos com um a três grupos sulfônicos, estrutura química tipo azo, antraquinona, nitro e nitroso, ampla faixa de coloração e solúveis em água. | Nylon, seda, couro e lã |
| Básicos                  | Corantes aniônicos                                                                                                                                          | Papel, fibras acrílicas |
| Diretos                  | Corantes tipo azo, solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose e afinidade aumentada com uso de                                                  | Algodão, viscose, etc   |

|               |                                                                                                                          |                                     |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|               | eletrólitos.                                                                                                             |                                     |
| Dispersos     | Insolúveis em água, hidrolisam durante processo de tingimento, pode precipitar lentamente                                | Acetato, celulose, nylon, poliéster |
| Reativos      | Alta solubilidade em água, apresentam grupo reativo que forma ligações covalentes com fibras celulósicas.                | Algodão, lã e celulose              |
| A cuba        | Insolúveis em água e são reduzidos no processo de tingimento, em solução alcalina, tornando-se solúveis.                 | Nylon, linho                        |
| Sulfurosos    | Altamente insolúveis em água, boas propriedades de fixação, baixo custo, mas apresentam resíduos tóxicos.                | Fibras celulósicas                  |
| Branqueadores | Apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos, aparência amarelada, absorvem luz de baixo comprimento de onda. | Algodão, poliamida, papel e lã.     |

Fonte: SOLANO (2015).

Por ser um recurso amplamente desejado pelas indústrias, a grande quantidade de corante aplicada nos mais variados setores é objeto de estudo no que diz respeito às formas de amenizar o grau de desequilíbrio ecológico que águas residuais com estes compostos apresentam (BEZERRA, 2015).

Em termos de impacto ambiental, estima-se que a indústria têxtil utilize mais água do que qualquer outro ramo industrial e quase todas as águas residuais descarregadas são altamente poluídas. Indústrias têxteis de porte médio, por exemplo, consomem cerca de 200 L de água por kg de tecido processado por dia (HOLKAR et al., 2016).

Além dos poluentes presentes e das substâncias geradas em etapas de tratamento desses efluentes, a própria coloração já interfere negativamente por ser condição que impossibilita processos fotossintéticos pelo bloqueio de penetração de raios solares nos corpos hídricos, causando aumento da mortandade de peixes e outros seres aquáticos devido à diminuição de oxigênio dissolvido (ALEXANDRE, 2015).

Muitos corantes dispersivos, que são compostos orgânicos livres de grupo ionizante e com baixa solubilidade em água, são os mais utilizados

para tingir fio de poliéster, são dissolvidos em água devido às complexas interações que ocorrem entre as moléculas de água e a região hidrofílica interna das micelas (VIKRANT et al., 2018). Em adição, Saggioro et al. (2015) relatam que a maioria dos corantes tóxicos é recalcitrante à biodegradação, causando diminuição na eficiência do tratamento biológico de águas residuais. Eles também mostram baixa eficiência de tratamento em métodos tradicionais físico-químico de águas residuais, como floculação ou adsorção.

Os efluentes têxteis representam problemas importantes devido à sua citotoxicidade e genotoxicidade, por infiltrarem no solo e contaminar a água do subsolo. Estes corantes no efluente podem aumentar a fertilidade na coluna de água e levar à eutrofização, que acarreta progressivamente deficiência de oxigênio, proliferação de algas e morte da vida aquática. Portanto, eles afetam a vida aquática de várias maneiras e indiretamente atingem a cadeia alimentar humana (SENTHILKUMAR et al., 2014).

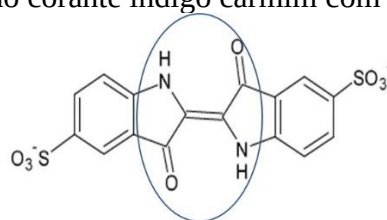
Uma classe de corantes têxteis de destaque é a de corantes indigóides, que possuem estrutura molecular complexa que a torna mais estável quimicamente e resistente aos processos de biodegradação. Segundo Pavanelli (2010) o corante índigo carmim é o único representante desta classe permitido no Brasil.

### 3.2.1 Índigo Carmim

O Índigo Carmim é um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil sendo também encontrado na indústria de celulose e do papel (SAGGIORO, 2015). Dentre os mais de 100.000 corantes existentes na indústria têxtil, os indigóides são a maior classe, usados principalmente em tecidos de algodão e coloração do *jeans*, sendo a indigotina o principal constituinte do índigo azul (PAVANELLI, 2010).

É um corante natural conhecido há muito tempo, deriva de uma planta denominada *Indigofera Tinctoria*, e é utilizado na Índia há milhares de anos, tendo chegado a Europa pela mão de comerciantes (SMITH, 2008 *apud* MEIRA, 2014). O índigo carmim apresenta como estrutura produtora de cor um sistema conjugado-cruzado ou H-cromóforo, que consiste numa ligação (-C=C-) substituída por dois grupos NH doadores e dois grupos CO como aceptores (SAGGIORO et al., 2015), representada na Figura 1.

Figura 1- Estrutura química do corante índigo carmim com destaque do grupo cromóforo.

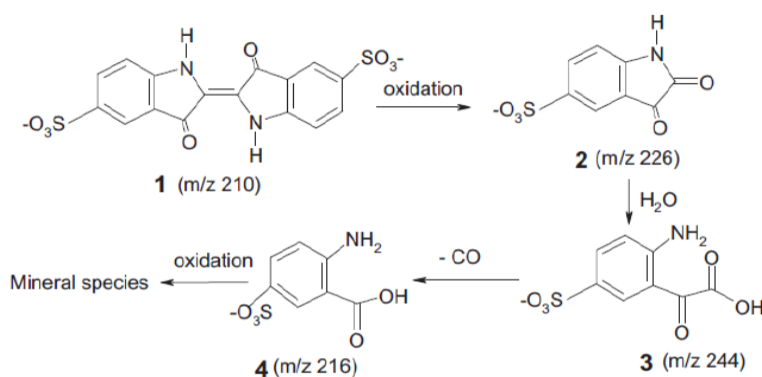


Fonte: MEIRA (2014).

É considerado um corante altamente tóxico, podendo causar irritações na pele e na córnea, pode ser absorvido pela pele, possui propriedades cancerígenas que interferem no desenvolvimento neural e seu consumo pode ser fatal. Induz a ocorrência de tumores nos locais de aplicação e, quando administrado por via intravenosa, pode causar hipertensão grave, doenças cardiovasculares e problemas respiratórios (OTHMAN et al., 2007).

Uma possível rota de degradação para o corante índigo foi proposta por Campos et al. (2001) que mostra provável caminho para a oxidação do índigo para ácido antranílico, representada na Figura 2. De acordo com esses autores, no primeiro passo da rota proposta, dois átomos de hidrogênio (ligados ao nitrogênio) são subtraídos da molécula do índigo e, posteriormente, ocorre a clivagem do anel de índigo em dois anéis indol formando isantina, que é hidrolisada produzindo ácido antranílico. Antes da completa degradação do índigo, a atividade catalítica das lacases promove a formação de hidroíndigo, facilmente atacado por moléculas de água, levando à incorporação de átomos de oxigênio, formando, sequencialmente, dois compostos oxidados intermediários, com um e dois átomos de oxigênio, respectivamente..

Figura 2- Rota de oxidação da molécula de índigo carmim a isantin.



Fonte: ZAIED et al. (2011).

A quebra de ligações pode resultar em subprodutos que podem ser até mais prejudiciais que a estrutura inicial, por isso visando minimizar o impacto causado faz-se necessário o uso de técnicas que promovam a remoção de cor, como as metodologias aplicadas em tratamentos convencionais.

### 3.2.2 Tratamentos físico-químicos

Os efluentes industriais contendo corantes normalmente são tratados por métodos físico-químicos, porém, tratam-se de processos de custo mais elevado, com produção de muitos resíduos. Na necessidade atual de se alcançar um tratamento menos oneroso e mais compatível e justo ambientalmente, processos biológicos ganharam mais atenção por serem mais baratos e os seus produtos e subprodutos serem ambientalmente ecológicos (RIBEIRO, 2013).

Alguns métodos físico-químicos utilizados para remoção de efluentes têxteis podem ser divididos em dois grupos principais, os de transferência de fases e os oxidativos convencionais, de acordo com Sousa (2017), representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Métodos físico-químicos de remoção de efluentes têxteis.

| <b>Métodos de transferência de fases</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>Métodos oxidativos convencionais</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Não resolvem o problema ambiental por completo, visto que o contaminante não é destruído, apenas sofre uma mudança de fase. Reduzem significativamente o volume do meio, sendo obtidos uma fase com água mais limpa e outra com contaminante bem concentrado, sendo necessário um tratamento posterior. Exemplos: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, adsorção, de compostos orgânicos e inorgânicos, centrifugação, destilação e evaporação | Destroem efetivamente o corante, incluindo além de métodos físicos e químicos, os biológicos, destacando-se também o tratamento com cloro e a incineração. Nesta categoria, destacam-se os tratamentos biológicos que fazem uso de micro-organismos (normalmente bactérias e fungos) para converterem a matéria orgânica em constituintes inorgânicos. |

Fonte: SOUZA (2017).

Conforme Soares (2016), as técnicas físico-químicas incluem mecanismos de desestabilização de colóides, aglutinação dos mesmos para que haja separação das partículas, porém esta abordagem gera uma grande quantidade de lodo e elevado teor de sólidos dissolvidos permanecem no efluente. O mesmo autor também aborda os tratamentos químicos e reitera que muitos dos oxidantes utilizados nesse processo, a exemplo do cloro, podem gerar compostos intermediários mais prejudiciais que as substâncias presentes no efluente inicial.

Embora bastante utilizados convém ressaltar que todos esses métodos são incapazes de remover totalmente os corantes recalcitrantes.

### **3.3. Métodos de tratamento de águas residuárias em processos de biorremediação**

Um processo que desintoxica e degrada compostos que exercem contaminação ambiental pelo uso de micro-organismos a partir de seu metabolismo é conhecido como biorremediação. Os tratamentos de biorremediação mais comuns de aplicação industrial são representadas pelas lagoas aeradas e pelos lodos ativados (RIBEIRO, 2013).

Para Holkar et al. (2016) as tecnologias para remoção de cor foram importantes há trinta anos e são bem conhecidas nos dias atuais. Porém os interesses na atualidade não são em tecnologias para remoção de cor, mas tecnologias que permitam a recuperação e reutilização de águas residuais, remoção de toxicidade, mineralização de compostos aromáticos, produção zero de lodos tóxicos, até mesmo a recuperação de corante ou sais presentes em sua composição.

De acordo com Przystas (2015) os fungos representam uma alternativa favorável e eficaz para remoção de corantes, visto que a maioria deles usa um sistema enzimático extracelular que é capaz de romper substâncias aromáticas presentes nesse tipo de molécula, além de degradar substâncias como pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e lignina, por exemplo, daí um foco atual em processos de descoloração que podem ser aperfeiçoados por estes micro-organismos.

Os fungos mais amplamente aplicados em tratamentos de biorremediação são os chamados de podridão branca. Eles produzem enzimas não específicas como lignina peroxidase, manganês peroxidase e lacase que degradam muitos compostos aromáticos (KUMAR, 2016).

No processo biológico de tratamento o que se tem é a remoção da matéria orgânica dissolvida nos efluentes têxteis e a eficiência dessa remoção é influenciada pela relação de

carga orgânica/corante e da carga de micro-organismos, sua temperatura e concentração de oxigênio no sistema (HOLKAR et al., 2016), e alguns benefícios desse tipo de tratamento são um menor custo competitivo, menor geração de lodo, mineralização completa e menor consumo de água se comparado a processos físicos ou de oxidação (HAYAT et al., 2015).

Contudo, existem pesquisas que abordam a combinação de métodos de oxidação e biológicos para degradação de corante em águas residuárias têxteis. Nesta abordagem, conforme Azizi et al. (2015), a combinação sugerida é uma sequência alternativa que engloba a remoção dos componentes biodegradáveis do efluente por método biológico e depois a remoção dos componentes refratários pelos métodos de pós-tratamento de processos de oxidação avançada.

Embora a combinação de um ou mais métodos seja promissora, a dificuldade de aprimorar o tratamento pode existir caso alguns critérios não sejam observados. Quando um método de oxidação químico, por exemplo, é usado como pré ou pós-tratamento, o efeito pode acarretar um perigo maior que as características que a água residuária original apresenta. De acordo com Punzi et al. (2015) as razões mais gerais para isso são a formação de compostos estáveis que não são biodegradáveis, em comparação com moléculas de corante iniciais, e o uso indiscriminado de oxidantes, conhecidos como biocidas, caso do ozônio e peróxido de hidrogênio.

### 3.3.1. *Fungos basidiomicetos*

Os fungos são organismos complexos morfológicamente nos quais diferem na estrutura nos diferentes tempos em seu ciclo de vida, diferem na forma entre a superfície e o meio submerso, e diferem também na natureza do meio de cultivo, ambientes físicos e condições de culturas físicas como temperaturas, pH, forças mecânicas, etc (RABELO et al., 2013).

Os fungos apresentam uma série de características que os tornam interessantes para aplicação em sistemas de biorremediação, como capacidade de crescer sob condições de estresse ambiental, modo de crescimento, induzido quimiostaticamente em direção à fonte de carbono orgânico, através do alongamento e da ramificação das hifas, que permite a colonização de grandes áreas e o sistema de biodegradação fúngico, realizado por enzimas extracelulares. Dessa forma, o contato superficial com o contaminante é otimizado,

aumentando sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, sua biodegradação (RIBEIRO, 2013).

Há vários anos os micro-organismos têm sido utilizados para o tratamento e alteração de efluentes e a remoção de metais pesados do meio ambiente através deste é realizada por vários mecanismos, por exemplo, adsorção a superfícies celulares, mistura de exopolissacarídeos, dentro do acúmulo celular, síntese de substâncias e várias proteínas diferentes que podem se agregar a metais e convertê-los em compostos instáveis (BARRECH, ALI, TAREEN; 2018).

Cogumelos e outros fungos liberam enzimas que decompõem grandes quantidades de resíduos. Cogumelos tem corpo frutífero ou micélio como forma de proteína. A produtividade do cogumelo é fornecer proteína alimentar por meio da biomassa na forma de diversos resíduos presentes para reduzir o desperdício e a emissão de hidrolases e oxido-redutase de diferentes tipos (KULSHRESHTHA, MATHUR, BHATNAGAR; 2013). Os compostos orgânicos são utilizados pelos fungos como fontes de carbono e energia e seu crescimento ótimo se dá em meio ácido, com pH em torno de 5. A obtenção de energia pode ser por via fermentativa ou respiração, sendo a glicose o principal substrato oxidável, pois é o carboidrato simples preferido inicialmente pelos fungos, seguido de outros como sacarose, maltose, amido e celulose (RODRIGUES, 2011). Nas espécies de fungos, os chamados fungos da podridão branca estão mostrando resultados positivos em processos de mico-remediação, uma vez que podem efetivamente mineralizar a lignina (KUES, 2015).

A aplicação de fungos filamentosos no processo de descoloração é um atrativo devido ao baixo custo e a possibilidade de mineralização total do corante (HUSAIN, HUSAIN, 2007). *Phanerochaete* é o gênero mais amplamente estudado, e outros que são freqüentemente aplicados são *Trametes*, *Bjerkandera*, *Aspergillus*, *Pleurotus* e *Phlebia*, e a descoloração pode ser realizado por adsorção ou degradação enzimática.

De acordo com Sen et al. (2016), os fungos da podridão branca têm sido amplamente estudados por seu potencial de descoloração em sistemas biorreatores, que vêm sendo aplicados para descoloração e degradação de corantes. A remoção de cor e degradação podem ocorrer individualmente ou simultaneamente no reator, e dentre alguns tipos tem-se o tambor rotativo, leiteo empacotado, leiteo fluidizado, biorreatores imobilizados e de biorreatores de membrana. Os mesmos autores ainda ressaltam que uma preocupação neste tipo de sistema é a inibição de atividade enzimática e desempenho de descoloração devido a contaminação bacteriana. Fungos de podridão branca crescem lentamente em comparação com bactérias.

Uma vez que as bactérias invadem o sistema, podem competir com fungos de podridão branca por substrato e podem, assim, inibir o crescimento de fungos, tornando o sistema eventualmente ineficaz para descoloração e degradação requeridos.

Entre os fungos basidiomicetos de podridão branca, o gênero *Trametes* pertencente à família *Polyporaceae* e à classe *Agarycomycetes* vive como hospedeiro em árvores de folhas caducifólias, como o carvalho, e comumente cresce em camadas tipo azulejos. A “tampa” é de coloração marrom-ferrugem ou marrom escuro, às vezes com zonas de enegrecimento, e é conhecido por ser capaz de descolorir corantes utilizados no tingimento de têxteis (RYU, RYU, CHO; 2017). A literatura relata que a atividade enzimática de fungo de podridão branca, como *T. versicolor*, é capaz de degradar aproximadamente 80% dos corantes (JARAMILLO, 2017).

A maior vantagem do uso de basidiomicetos da podridão branca contendo *Trametes* sp. para descoloração de águas residuais de corantes é que resíduos agrícolas e florestais muito baratos, como resíduos de madeira, palha de arroz e farelo de arroz, podem ser utilizados como matérias-primas de cultivo. Os principais componentes desse tipo de resíduo não são polímeros biodegradáveis (celulose, hemicelulose e lignina), e basidiomicetos da podridão branca podem decompor esses polímeros usando enzimas extracelulares e, em seguida, usar os produtos da degradação para o crescimento (CHO, RYU; 2015), além de que os fungos da decomposição branca tem como característica a produção de enzimas oxidativas que não são encontradas em sistemas de outros fungos basidiomicetos (GONÇALVES, 2013).

Na Tabela 4 estão apresentados trabalhos com a utilização de *Trametes* para tratamento de águas residuárias contendo diversos tipos de corantes.

Tabela 4 - Pesquisas com aplicação de *Trametes* na remoção de corantes.

| Fungo                                                                                        | % de remoção da cor                                                                 | Referência             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <i>Trametes versicolor</i>                                                                   | 100% de <i>Direct Brown 2</i>                                                       | Cano et al., 2012      |
| <i>Trametes versicolor</i> e <i>Ganoderma lucidum</i>                                        | 90% de <i>Black Dycem</i> ,                                                         | Baccar et al., 2011    |
| <i>Trametes versicolor</i> , <i>Pleurotus ostreatus</i> e <i>Phanerochaete chrysosporium</i> | 98% de <i>Reactive Black 5</i>                                                      | Fernandez et al., 2009 |
| <i>Trametes pubescens</i> e <i>Pleurotus ostreatus</i>                                       | <i>Remazol Brilliant Blue</i> R, 95 % colour; <i>Reactive Blue</i> 49, 97 % colour. | Casieri et al., 2008   |

|                            |                                                                 |                          |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|
| <i>Trametes trogii</i>     | 82% de <i>Remazol Brilliant Blue</i> R e 84,5% de índigo carmim | Grassi et al., 2011      |
| <i>Trametes trogii</i>     | 88% de Antraquinona                                             | Levin et al., 2001       |
| <i>Trametes versicolor</i> | 63% de <i>Direct Blue 1</i>                                     | Bayramoglu e Arica, 2007 |

Fonte: Autora (2019).

Em processos de biorremediação são estudados e dimensionados tipos de reatores. Um biorreator é reconhecido como o núcleo dos processos biológicos empregado para remoção de diversos poluentes. São estabelecidos parâmetros experimentais como transferência de oxigênio, homogeneização, cisalhamento, estabilidade, aumento de escala e custo de instalação a fim de se adequar um processo de tratamento específico e conduzir uma pesquisa sobre sistema biológico (VIKRANT, 2018).

Diversos tipos de biorreatores podem ser aplicados, cada qual com seus próprios benefícios e limitações. A seguir, um breve resumo de diferentes tipos de biorreatores:

*Biorreatores de tanque agitado:* amplamente utilizados devido aos seus benefícios de boa mistura de fluidos e capacidade de transferência de oxigênio, bom controle de temperatura, baixos custos operacionais, conformidade com requisitos de boas práticas de fabricação e fácil escalonamento. No entanto, algumas limitações devem ser consideradas como altas exigências de energia, alto cisalhamento, vedação e limitações de tamanho e peso dos reatores (ZHONG, 2010).

*Biorreatores de transporte aéreo:* empregados em processos microbianos devido a vantagens como baixo consumo de energia, baixo custo de instalação, projeto simples e sem necessidade de um eixo de agitação. No entanto, o fluxo de ar deve ser otimizado para o seu funcionamento. Recentemente, um biorreator de transporte aéreo foi empregado para descoloração de índigo carmim com 100% de degradação de corante alcançada com apenas uma única suplementação de enzima lacase (TEERAPATSAKUL et al., 2017).

*Biorreatores de leito fluidizado:* reatores que se tornaram uma opção preferível devido aos seus diversos benefícios, como a mistura uniforme de partículas, controle de gradiente de temperatura e trabalhabilidade contínua. Algumas de suas desvantagens que limitam sua aplicação são aumento de tamanho, requisitos de bombeamento devido à queda de pressão, arraste e erosão de peças internas (KHATAEE et al., 2018).

*Biorreatores combinados ou sequenciais:* várias combinações de processos de tratamento químico/biológico para degradação de corantes têxteis, tais como polímero

catiônico (polímeros orgânicos) + fluxo descendente com esponja em suspensão (TAWFIK et al., 2014); coagulação/floculação + reator em bateladas sequenciais (EL-GOHARY; TAWFIK, 2009); ozonização + filtração aerada de fluxo ascendente (LU et al., 2009) e ainda ozonização + biofilme (ULSON et al., 2010).

*Biorreatores híbridos:* a hibridação de eletrólise e degradação anaeróbia (eletrólise microbiana) pode fornecer uma solução alternativa, uma vez que pode melhorar a atividade microbiana através de estimulação elétrica. Neste reator híbrido o funcionamento ocorre bem mesmo na ausência de um fornecimento elétrico para os eletrodos devido à contribuição significativa das comunidades microbianas dominantes enriquecidas eletricamente e que garantem boa eficiência de degradação de corante (THRASH; COATES, 2008).

*Biorreatores de membranas:* apresentam benefícios como excelente qualidade do efluente, prevenção de lavagem de enzimas, baixa produção de lodo, robustez e flexibilidade para expansão futura e atratividade para recalcitrantes degradantes (HAI et al., 2013). Essas membranas podem ser modificadas para desempenhar funções duplas como participar na degradação catalítica de substratos, agindo como um suporte para imobilizar enzimas; e na separação dos subprodutos (RIOS et al., 2004).

Os fungos da podridão branca têm sido amplamente estudados por seu potencial de descoloração em sistemas de biorreatores. De acordo com San et al. (2016) não se tem muitas informações sobre aplicações comerciais de biorreator fúngico ou tais sistemas não estão disponíveis. Dentre os biorreatores testados destacam-se o de tambor rotativo, leito fixo, leito fluidizado, biorreatores imobilizados e os de membrana para processos de descoloração. Um biorreator de membrana usando *T. versicolor* combinado com osmose reversa foi eficaz para a descoloração de águas residuais de corantes (KIM et al., 2004), assim como biorreatores imobilizados têm sido vantajosos pelas atividades biológicas e habilidades para operação a longo prazo (SINGH, 2006).

Um reator imobilizado de aplicabilidade promissora é o reator sequencial em batelada (RSB), que é um processo de lodo ativado modificado utilizado para tratar uma variedade de águas residuais, também com remoção biológica de fósforo e nitrogênio. Este tipo de reator apresenta vantagens por ser um sistema de pequena escala, com flexibilidade na operação, baixo custo de construção e manutenção e remoção simultânea de nitrogênio e fósforo (SATHIAN et al., 2014). Um dos mecanismos chave em processos de biodegradação em

reatores como este é o monitoramento de enzimas que atuam na decomposição de compostos recalcitrantes como os corantes.

### 3.3.2. Enzimas com destaque em biorremediação

As enzimas são macromoléculas biológicas complexas que atuam como catalisadores em diversas reações bioquímicas envolvidas nas etapas de degradação de poluentes (KALOGERAKIS et al., 2017) que podem melhorar a taxa de uma reação, diminuindo a energia de ativação das moléculas. Em termos de biorremediação dois grandes grupos podem ser destacados: oxido-redutases e hidrolases (SHARMA et al., 2018).

As oxido-redutases são enzimas produzidas e secretadas por várias espécies de bactérias, fungos e plantas superiores para desintoxicar compostos por acoplamento oxidativo envolvendo oxidação de compostos por transferência de elétrons de redutores para oxidantes resultando em liberação de íons cloreto, CO<sub>2</sub> e metanol. O calor ou energia gerado como resultado da degradação dos poluentes é utilizado pelo micro-organismo em suas atividades metabólicas (MEDINA et al., 2017).

Oxido-redutases têm sido utilizadas na degradação de muitos poluentes artificiais. Conforme exemplificação de Sharma et al., (2018) bactérias gram positivas *Bacillus safensis* CFA-06 produzem oxido-redutase para degradar compostos de petróleo; a degradação da lignina na natureza produz vários tipos de substâncias fenólicas que são convertidas em outra forma por oxido-redutases através de polimerização e copolimerização por ligação com outros compostos; compostos produzidos por indústrias têxteis podem ser degradados por enzimas como a peroxidase e a lacase, assim como fenóis, cor e carga orgânica de águas residuais de usinas de azeite podem ser removidos por outras oxido-redutases de fungos da podridão branca.

As hidrolases são enzimas hidrolíticas comumente usadas para biorremediação de pesticidas, inseticidas e redução de sua toxicidade. Essas enzimas atuam quebrando ligações químicas importantes como ligações peptídicas, ésteres e halogenetos, sendo que a biorremediação favorecida é mais segura e econômica se comparada a processos físico-químicos. Um estudo citado por Su et al., (2017), a enzima organofosforado hidrolase foi incorporada a vesículas de membranas externas de bactérias gram negativas que mostram alta atividade para a degradação de compostos químicos do Paration.

Com base na capacidade de biodegradação, as enzimas podem ser agrupadas nos seguintes tipos, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5 - Enzimas envolvidas em biorremediação e suas funções.

| <b>Classificação da enzima</b> | <b>Exemplos</b> | <b>Funções</b>                                                                                                                                                    |
|--------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Óxido-redutase                 | Oxygenase       | Catalisar a oxidação de compostos aromáticos, por incorporação de uma ou duas moléculas de oxigênio, tornando-as mais propensas a transformações e mineralização. |
|                                | Lacase          | Clivar o anel presente em compostos aromáticos, reduzir uma molécula de oxigênio na água e produzir radicais livres.                                              |
|                                | Peroxidase      | Catalisar a reação de redução na presença de peróxidos, como o peróxido de hidrogênio e gerar radicais livres reativos após a oxidação de compostos orgânicos.    |
|                                | Lipase          | Quebrar triglicerol em glicerol e ácido graxo, amplamente utilizados para tratamento de águas residuais, na degradação de hidrocarbonetos poli aromáticos.        |

Continuação - Tabela 5 - Enzimas envolvidas em biorremediação e suas funções.

| Classificação da enzima | Exemplos                | Funções                                                                                                                                                                  |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hidrolase               | Celulase                | Quebrar materiais celulósicos complexos em açúcares simples e comumente usados no tratamento de resíduos agrícolas, como resíduos de algodão, serragem e palha de arroz. |
|                         | Carboxilesterase        | Catalisar a hidrólise da ligação éster carboxílico presente em pesticidas sintéticos, como organofosforados com adição de água.                                          |
|                         | Fosfotriesterase        | Catalisar a hidrólise dos fosfotriésteres, principais componentes de compostos organofosforados encontrados em pesticidas em todo o mundo.                               |
|                         | Haloalcano dehalogenase | Usado para biodegradação de compostos alifáticos halogenados, como 1,2,3-tricloropropano.                                                                                |

Fonte: SHARMA, DANGI, SHUKLA (2018).

Wesenberg et al. (2003) descreveu a influência das condições de oxigênio e agitação na atividade de enzimas. A síntese e secreção de enzimas ligninolíticas de fungos é frequentemente induzida por níveis de nutrientes (principalmente C e N) e de oxigenação. Lignina peroxidase e manganês peroxidase são produzidas especialmente em alta tensão de oxigênio. Outra enzima envolvida no processo de descoloração, a lacase, é melhor produzida em amostras agitadas. Frequentemente, mais de uma isoforma de enzimas ligninolíticas é expressada por diferentes cepas e em diferentes condições de cultura, o que torna importante a otimização de processos de descoloração fúngica. Três tipos de enzimas merecem destaque:

#### *Lacase*

Lacases são proteínas globulares contendo entre 10 a 25% de carboidrato *N*-ligado e elas podem ter estruturas monoméricas, diméricas ou multiméricas, produzidas principalmente por basidiomicetos de degradação branca, mas são também detectadas em fungos de degradação parda e em fungos de degradação mole. São membros da família de proteínas multi-cobres, que incluem ascorbato oxidase, ceruloplasmina e bilirrubina oxidases (RABELO et al., 2013).

### *Manganês peroxidase*

É uma enzima extracelular glicolisada, com um grupo heme, pode ser encontrada de diferentes formas e está presente em diversos fungos. Em vários fungos a manganês peroxidase (MnP) realiza a tarefa de ataque à lignina, porque gera  $Mn^{3+}$ , um poderoso e difundido oxidante. Não oxida compostos não-fenólicos. (AGUIAR FILHO, 2008).

### *Lignina peroxidase*

Lignina peroxidase (LiP), comumente isolada de fungos de degradação branca (podridão branca ou clara) e de degradação parda (podridão parda), é uma glicoproteína hémica que catalisa uma variedade de compostos fenólicos, não fenólicos, hidratos de carbono aromáticos e outros compostos que se encontram também na composição do óleo diesel (SILVA et al., 2011).

### *3.3.3 Desafios dos tratamentos biológicos*

De acordo Vikrant et al. (2018), a remoção de corante ainda é dependente de mudanças no ambiente da população microbiana para permitir a condução e manutenção adequada do sistema. A esse respeito, muitos estudos sugerem que a transferência adequada de oxigênio, menor tempo de operação, homogeneização, estabilidade operacional e adequação em escala devem ser os principais parâmetros utilizados para projetar novos biorreatores. Igualmente importante são os consórcios mistos de micro-organismos que oferecem mais resistência ao estresse com maior adaptabilidade e estabilidade em comparação ao de cepas puras.

Mais avanços científicos neste campo exigem colaborações ativas de vários profissionais para ampliar a compreensão da biorremediação de corantes em termos de cinética, estabilidade e capacidade operacional. Esses esforços combinados ajudariam na concepção de metodologias de biorremediação, para que as suas aplicações no controle da poluição do corante e campos associados possam ser expandidos.

## **3.4. Regulamentações ambientais para lançamento de efluentes**

Dois marcos regulatórios merecem destaque no contexto ambiental. São eles o Código das Águas, pelo Decreto nº 24.643 de 10 de julho de 1934 e a lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 que dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de aplicação. Esse aparato legal ganha destaque e com a criação do Conselho Nacional de Meio

Ambiente (CONAMA) as fontes potenciais ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos passam a buscar práticas de gestão de efluentes visando o uso eficiente da água, melhoria da qualidade de efluentes gerados e, se possível, proceder a reutilização (RITTER, 2016).

Os padrões de lançamento de efluentes líquidos referem-se às concentrações máximas de poluentes aceitáveis em esgotos industriais e estações de tratamento de esgoto antes que atinjam os corpos hídricos, e são definidos em âmbito federal pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Legislações ambientais e municipais podem ser mais restritivas em função dos problemas ambientais particulares de cada região, sem inferiorizar padrões estipulados na esfera federal, ou seja, não podem vir a ser inconstitucionais (BEZERRA, 2015).

Na resolução Conama nº 357 não existem restrições específicas quanto à concentração de corantes nos efluentes, mas determina que sua descarga não possa provocar coloração nos corpos receptores (RIBEIRO et al., 2012) e em 17 de março de 2005, uma nova versão, mais restritiva, determinou as condições de qualidade da água, classificou os corpos hídricos e dispôs diretrizes para o seu enquadramento (BRASIL, 2005).

Com a Resolução nº 430 firmada em 13 de maio de 2011, o lançamento indireto de efluentes passa a seguir o disposto nesta resolução, quando verificada inexistência de legislação ou normas específicas. Este documento altera e complementa a Resolução nº 357/2005, e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em corpos receptores após devido tratamento e em obediência às condições nela estabelecidas, além de que os efluentes lançados não poderão alterar condições de qualidade exigidas para o enquadramento imposto (BRASIL, 2011).

No estado algumas disposições estabelecidas pela Secretaria de Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) merecem destaque como: a Portaria nº 097 de 3 de abril de 1996; a Portaria nº 151 de 25 de novembro de 2002 e a Portaria nº 154 de 12 de julho de 2002, sendo a segunda alterada e a terceira revogada em 2017, pelo Conselho Estadual de Meio Ambiente (COEMA) através da Resolução nº 02 de 2 de fevereiro de 2017.

A resolução de 1996 estabelecia condições de lançamento de efluentes de fontes poluidoras estabelecidas em região providas com sistema público de esgotos e estação de tratamento, já a resolução do COEMA trata das condições de padrões e lançamento, condições e padrões para reuso e diretrizes para a gestão de efluentes.

Com as atuais projeções a respeito de disponibilidade de água e a comprovação da toxicidade desses efluentes é de se esperar que a legislação se torne mais restritiva para que a indústria têxtil e as demais possam se adequar às diretrizes legais e minimizar seu potencial poluidor. Em anexo à Resolução nº 02/2017 são estipulados valores máximos de parâmetros específicos para o lançamento de efluentes, que no caso da indústria têxtil seriam os apresentados conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros específicos para lançamento de efluentes.

| <b>PARÂMETROS ESPECÍFICOS</b>                                 |                   |              |
|---------------------------------------------------------------|-------------------|--------------|
| Indústria têxtil                                              | Cromo total       | -            |
|                                                               | Cromo hexavalente | 0,1 mg Cr/L  |
|                                                               | Chumbo            | 0,5 mg Pb/L  |
|                                                               | Cádmio            | 0,2 mg Cd/L  |
|                                                               | Ferro solúvel     | 15,0 mg Fe/L |
|                                                               | Zinco             | 5,0 mg Zn/L  |
| Malharia                                                      | Ferro solúvel     | 15,0 mg Fe/L |
|                                                               | Zinco             | 5,0 mg Zn/L  |
|                                                               | Cobre             | 1 mg Cu/L    |
| Confecção c/Tingimento<br>e/ou Lavagem Industrial<br>de jeans | Cromo total       | -            |
|                                                               | Cromo hexavalente | 0,1 mg Cr/L  |
|                                                               | Chumbo            | 0,5 mg Pb/L  |
|                                                               | Cádmio            | 0,2 mg Cd/L  |

Fonte: COEMA (2017).

Segundo Bezerra (2015), a legislação tem contribuído muito em busca de um fim comum que objetiva alcançar uma diminuição de poluentes dentro de um processo industrial e, atualmente, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para que haja redução da cor dos efluentes de indústria têxtil, destinando a água tratada a um possível reuso não potável.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE, *campus* Fortaleza para avaliar a degradação de corante índigo carmim.

O experimento foi conduzido por uso de reator biológico que recebeu biomassa do fungo *Trametes versicolor* em uma matriz aquosa composta de água residuária sintética, com uma concentração média de 20,17 mg.L<sup>-1</sup> de corante índigo e adição de macro e micronutrientes essenciais ao desenvolvimento fúngico.

O reator foi operado em semi-bateladas, pois recebeu adição de cossubstrato na metade do tempo reacional ao que foi submetido. Foram acompanhados 13 ciclos, cada ciclo de 48 horas, com avaliação de parâmetros nas primeiras 24 horas de reação e ao final de cada ciclo, sendo o número de ciclos escolhido por ser possível encontrar uma estabilidade e constância das condições de remoção do corante.

*Trametes versicolor* foi escolhido por fazer parte de um grupo de fungos que possuem potencial de biodegradação de corantes, assim como *Aspergillus niger*, *Funalia trogii*, *Ganoderma applanatum*, *Neurospora crassa*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Rhizopus stolonifer*, *Trametes pubescens* mas, especialmente, por pertencer a uma classe de fungos ligninolíticos que se destacam na literatura por sua capacidade de sintetizar enzimas e degradar ampla variedade de compostos xenobióticos (SI; YUAN; CUI, 2015).

##### 4.1. Inóculo

O fungo *Trametes versicolor* teve seu cultivo realizado a partir de semeadura em placas de Petri esterilizadas, contendo meio de cultura PDA (*Potatoe Dextrose Agar*) previamente esterilizado em autoclave a 121 °C, durante 15 minutos.

As placas foram mantidas em estufa microbiológica, sob 28°C por sete dias a fim de se obter o crescimento dos esporos por toda superfície da placa, conforme mostrado na Figura 3, sendo posteriormente removidos através de *plugs* e inoculados em reator, na proximidade do Bico de Bunsen, na forma de discos de 0,9 cm de diâmetro, numa proporção de 20 *plugs*/L, segundo Ottoni (2012).

Figura 3-*Trametes versicolor* crescido em placa de Petri.



Fonte: Autora (2019).

#### 4.2. Meios de crescimento e basal para o reator biológico

A água residuária sintética foi preparada com água de torneira acrescida de  $0,02 \text{ g.L}^{-1}$  de corante índigo carmim e nutrientes apresentados na Tabela 7. O meio basal teve seu pH ajustado para 5,0 pela adição de ácido sulfúrico  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  por ser condição ótima para desenvolvimento fúngico, segundo Griffin (1994).

Tabela 7 - Composição do meios de crescimento e basal para *Trametes versicolor*.

| Crescimento                               |                                     | Basal                                     |                                     |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|
| Nutrientes                                | Concentração ( $\text{g. L}^{-1}$ ) | Nutrientes                                | Concentração ( $\text{g. L}^{-1}$ ) |
| Glicose                                   | 5                                   | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$              | 0,2                                 |
| $\text{NaNO}_3$                           | 0,25                                | $\text{KH}_2\text{PO}_4$                  | 0,2                                 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 1                                   | $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,5                                 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 0,04                                | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,1                                 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$              | 0,5                                 | <b>Micronutrientes</b>                    |                                     |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$                  | 2                                   | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 3                                   |
| $\text{H}_2\text{MoO}_4$                  | 0,02                                | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 0,5                                 |
| $\text{MnSO}_4$                           | 0,02                                | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,1                                 |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$              | 0,02                                | $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 0,1                                 |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,01                                | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,1                                 |
|                                           |                                     | $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 0,1                                 |
|                                           |                                     | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,1                                 |
|                                           |                                     | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,8                                 |

Fonte: Adaptado de Andrade (2013).

### 4.3. Imobilização de biomassa e operação do reator biológico

Foi empregado como material suporte espuma de poliuretano de densidade  $0,938 \text{ g/m}^3$ , cortada em cubos de 1 cm de aresta, que foram lavados com água e sabão líquido e posteriormente esterilizados a  $121^\circ\text{C}$ , em autoclave por 20 minutos.

De acordo com o proposto por Silva et al. (2012), os cubos de espuma foram colocados então em redes vazadas de polietileno nas quais foram dispostas 15 gramas de espuma sendo posteriormente alocadas em um frasco de Duram de 5 L para o procedimento de imobilização da biomassa fúngica. Assim, o meio de crescimento preparado foi autoclavado e, após resfriamento, adicionado ao reator num volume reacional de 4 L. Após 24 horas, para uma melhor fixação do micro-organismo ao material suporte, a aeração foi provida pelo uso de mini-compressores de ar. Uma representação do reator com biomassa aderida e em aeração é mostrada na Figura 4.

Figura 4- Reator inoculado com *Trametes versicolor* em crescimento.



Fonte: Autora (2019).

A operação ocorreu em ciclos de 48 horas, sendo 2 ciclos por semana. No início do ciclo, o reator recebeu meio basal contendo corante índigo carmim ( $0,02 \text{ g.L}^{-1}$ ), antibiótico Megacilin Super plus ( $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) e glicose ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Após 24 h de reação, foi retirada uma alíquota de 20 mL e adicionado ao meio glicose ( $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ ), sendo o ciclo reacional finalizado depois de mais 24 horas.

### 4.4. Monitoramento

O sistema foi monitorado através dos seguintes parâmetros apresentados na Tabela 8 e seus respectivos tempos.

Tabela 8 - Variáveis monitoradas durante os ciclos.

| <b>Parâmetros</b> | <b>Período de monitoramento</b>         |
|-------------------|-----------------------------------------|
| Amônia            | 0 h e 48 h                              |
| DQO, glicose e pH | 0 h, 24 h, 24 h', 48 h                  |
| Corante e enzima  | 3 h, 5 h, 10 h, 24 h, 30 h, 34 h e 48 h |

Fonte: Autora (2019).

As análises físico-químicas foram executadas conforme os métodos descritos em APHA (2005). A determinação de corante se deu por espectrofotometria, com leitura em comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 610 nm, a partir de curva de calibração elaborada com amostras com concentrações de corante conhecidas.

As varreduras espectrofotométricas (em comprimento entre 200 nm e 1000 nm) foram feitas para verificação do grau de mineralização do corante.

A determinação da análise de açúcar redutor foi realizada de acordo com o procedimento da Embrapa (2013), com uso de ácido 3,5- dinitrosalicílico (DNS).

Desta forma, valores de 1 mL de amostra foram transferidos para tubos de ensaio, previamente descontaminados, e receberam 1 mL de reagente DNS. Em seguida os tubos foram agitados em vórtex (QL- 901 Biomixer) e levados para banho-maria (Q334M-28 Quimis), com água em ebulição (100 °C), onde permaneceram por 15 minutos. Após 15 minutos, os tubos foram transferidos para banho de água fria. Em seguida a mistura foi diluída em 10 mL de água destilada e homogeneizada, realizando-se a leitura da intensidade da cor em espectrofotômetro a 540 nm. A concentração de glicose foi medida pela elaboração de uma curva padrão obtida a partir de solução de glicose (1 g.L<sup>-1</sup>), a partir da diluição de amostras de concentrações de glicose conhecidas. O cálculo da concentração ocorreu de acordo com a Equação 1:

$$\text{Abs} \times f \times d \quad (1)$$

Onde: “Abs” é a média das absorbâncias lidas, “f” é o fator de concentração obtido a partir da equação da reta e “d” o inverso da diluição da amostra.

#### 4.5. Determinação da enzima lacase

Para determinação da enzima lacase, conforme protocolo de Aguiar Filho (2008), foram utilizados tubos de ensaio com amostras retiradas do reator e que foram fervidas e outras não fervidas. Foram adicionados em cada tubo 600  $\mu$ L de amostra filtrada e 300  $\mu$ L de tampão citrato-fosfato.

Em seguida, um tubo foi fervido por 10 minutos (controle), sendo, então, retirado e resfriado. O tempo inicial (zero) foi determinado como a medição da absorbância no momento em que se adicionou 100  $\mu$ L de siringadazine. Depois de 10 minutos foi realizada outra leitura para medição da absorbância. As amostras e os controles foram medidos a 525 nm.

Para o cálculo da atividade da enzima foi utilizada a Equação 2 abaixo:

$$\frac{UI}{L} = \frac{Abs\ final - Abs\ inicial}{\epsilon . R . t} \quad (2)$$

Onde,  $\epsilon$  = coeficiente de absorção molar (65000 L. M<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup> a 525 nm); R: quantidade de solução da amostra; t: tempo de reação em minutos; UI/L = Unidade Internacional, onde internacional significa  $\mu$  mol min<sup>-1</sup>.

#### 4.6. Contagem do número de colônias

No final da operação do reator foi feita uma contagem dos micro-organismos presentes no meio, a partir da retirada de amostras da biomassa aderida às esponjas. A retirada se fez ao agitar manualmente a esponja com 60 mL de água destilada esterilizada juntamente com pérolas de vidro dentro de um erlenmeyer. Em seguida, 1 mL da mistura foi adicionada a um tubo que continha 9 mL de solução salina (0,89%) do qual, após agitação, foi retirado mais 1 mL para ser transferido para outro tubo com solução salina, sendo assim feito sucessivamente até se obter concentrações de 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-5</sup>, de acordo com Andrade (2013). Em seguida, as soluções em série obtidas foram plaqueadas, retirando-se 1 mL de cada concentração e distribuindo-as em placas de Petri com o meio Martin necessário ao desenvolvimento fúngico e meio nutriente-ágar para crescimento bacteriano.

O meio Martin é composto de (g.L<sup>-1</sup>): K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (1); peptona (5); KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,5); MgSO<sub>4</sub>. 7H<sub>2</sub>O (0,5); dextrose (10); extrato de levedura (0,5); rosa bengala (0,033) e ágar (18). O meio nutriente-ágar possui (g.L<sup>-1</sup>): bactoagar (15); extrato de carne (3); peptona (5) e NaCl (8).

Para a formação das colônias fúngicas, as placas, em duplicata, receberam 10 mL de meio Martin e 0,2 mL de cada diluição seriada, foram homogeneizadas em forma de oito e incubadas em estufa microbiológica a mais ou menos 28°C. Da mesma forma se procedeu com as placas para crescimento bacteriano com o meio nutriente-ágar.

Placas com bactérias e fungos foram retiradas após 48 horas e 120 horas de incubação, respectivamente, e aquelas com colônias em número igual ou superior a 30 e inferior ou igual

a 300 foram escolhidas para determinação de unidades formadoras de colônias (TORTORA et al., 2000).

#### **4.7 Cinética química**

Para entender a rapidez com que a reação de remoção de corante índigo carmim ocorre pode-se calcular a velocidade da reação determinando a variação na concentração dos reagentes ou produtos por unidade de tempo. Os fatores que permitem a variação das velocidades nas quais reações específicas ocorrem correspondem à superfície de contato, as concentrações dos reagentes, a temperatura na qual a reação ocorre e a presença de um catalisador.

Para reações de primeira ordem, a velocidade depende da concentração de um único reagente elevado a primeira potência, como está apresentada na Equação 3 abaixo:

$$-r_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta T} = k [A] \quad (3)$$

#### **4.8. Comparação estatística dos dados**

Os dados obtidos foram analisados por meio da análise de variância (ANOVA) com teste de Tukey para comparar resultados de parâmetros entre os ciclos. As leituras foram consideradas significativas a um nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios dos parâmetros acompanhados quando do uso de reator em semi-batelada sequencial para remoção de corante índigo carmim utilizando biomassa imobilizada do fungo de podridão branca *Trametes versicolor* estão representadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores médios de parâmetros em 13 ciclos.

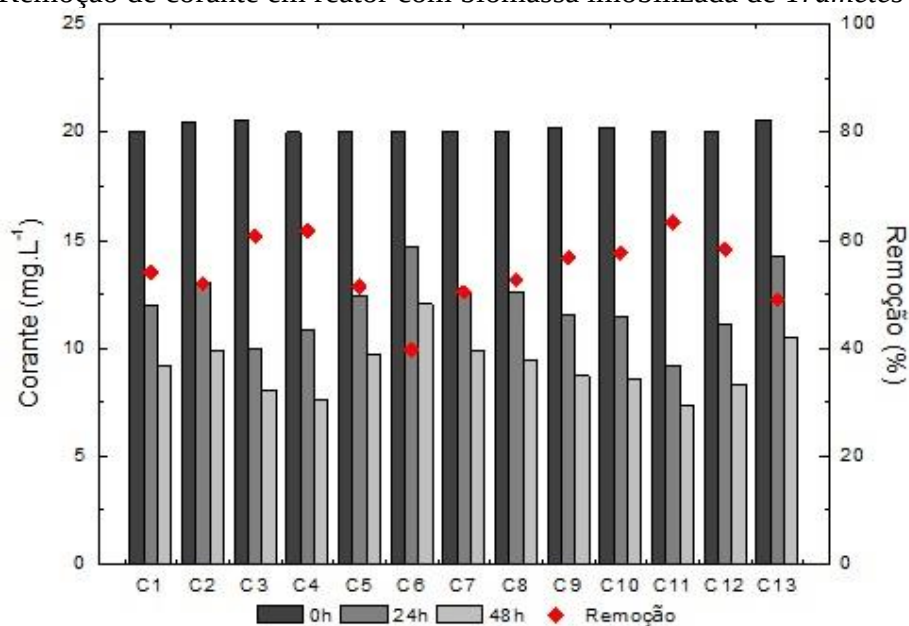
| Parâmetro   | 0 h (mg.L <sup>-1</sup> ) | 24 h (mg.L <sup>-1</sup> ) | 24 h' (mg.L <sup>-1</sup> ) | 48 h (mg.L <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Corante     | 20,17 ± 0,23              | 11,98 ± 1,50               | -                           | 9,19 ± 1,23                |
| pH          | 5,00 ± 0,06               | 2,67 ± 0,20                | -                           | 2,52 ± 0,10                |
| DQO solúvel | 1404,2 ± 124              | 163,2 ± 63                 | 852,2 ± 87                  | 206 ± 56                   |
| Amônia      | 78,70 ± 15,32             | -                          | -                           | 17,94 ± 7,40               |
|             | 0 h (g.L <sup>-1</sup> )  | 24 h (g.L <sup>-1</sup> )  | 24 h' (g.L <sup>-1</sup> )  | 48 h (g.L <sup>-1</sup> )  |
| Glicose     | 1,08 ± 0,07               | 0,05 ± 0,06                | 0,74 ± 0,10                 | 0,03 ± 0,04                |

Fonte: Autora (2019).

### Corante

Quanto ao corante índigo carmim, o valor médio da concentração foi de 20,17 ± 0,23 mg.L<sup>-1</sup> no afluente, com decaimento para 11,98 ± 1,50 mg.L<sup>-1</sup> nas 24 horas posteriores e 9,19 ± 1,23 mg.L<sup>-1</sup> nas 24 horas finais. Essa remoção de apenas metade do corante nas 24 horas finais pode estar relacionada a subprodutos de degradação do próprio corante, que não sendo facilmente removidos acabam contabilizados como matéria orgânica. A variação das concentrações de corante nos 13 ciclos e suas respectivas eficiências ao fim de 48 horas são mostradas na Figura 5.

Figura 5- Remoção de corante em reator com biomassa imobilizada de *Trametes versicolor*.



Fonte: Autora (2019).

Em termos de eficiência média para o corante nas 24 horas iniciais foi registrado um percentual de remoção de  $40,6 \pm 7,4\%$ , com aumento ao final das 48 horas para  $54,4 \pm 6\%$ , o que correspondeu a uma concentração média de  $9,19 \text{ mg.L}^{-1}$  ao final do ciclo operacional.

As maiores eficiências de remoção ocorreram nos ciclos 3,4 e 11, tanto nas primeiras 24 horas, quanto ao final das 48 horas, com valores de 51,7%, 46% e 54% respectivamente para a metade do ciclo operacional e de 60,8%, 61,7% e 63,2% no final do ciclo. Pode-se inferir que a adição de glicose pode ter colaborado para mais utilização de corante pelos micro-organismos, tendo sido benéfica ao processo.

As remoções mais desfavorecidas ocorreram nos ciclos 6 e 13, cujas eficiências giraram em torno de 26,5% e 30,6% respectivamente nas primeiras 24 horas, correspondendo a  $14,7 \text{ mg.L}^{-1}$  para ciclo 6 e  $14,3 \text{ mg.L}^{-1}$  para ciclo 13. Nas 24 horas finais, o ciclo 6 apresentou  $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (39,7%) e  $10,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (49%) para o ciclo 13. Essas remoções menores podem estar relacionadas a desprendimento de corante inicialmente retido no fungo.

O percentual de remoção associado ao fungo *Trametes versicolor* é reportado por autores como Blanquez et al. (2008) que alcançaram descoloração de água residuária contendo Grey Lanaset G (mistura comercial de corantes e complexos metálicos, entre eles cromo e cobalto). Os autores em questão prepararam solução que continha  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante, adicionaram  $8 \text{ g.L}^{-1}$  de glicose e pH do meio ajustado para 4,5 obtendo redução dos níveis de cor entre 40% e 60% ao final de 15 dias. Foram realizados experimentos em

batelada e fluxo contínuo. Ambos receberam uma concentração de 3,2 g de massa seca de *pellets* para cada litro de água residuária *in natura*.

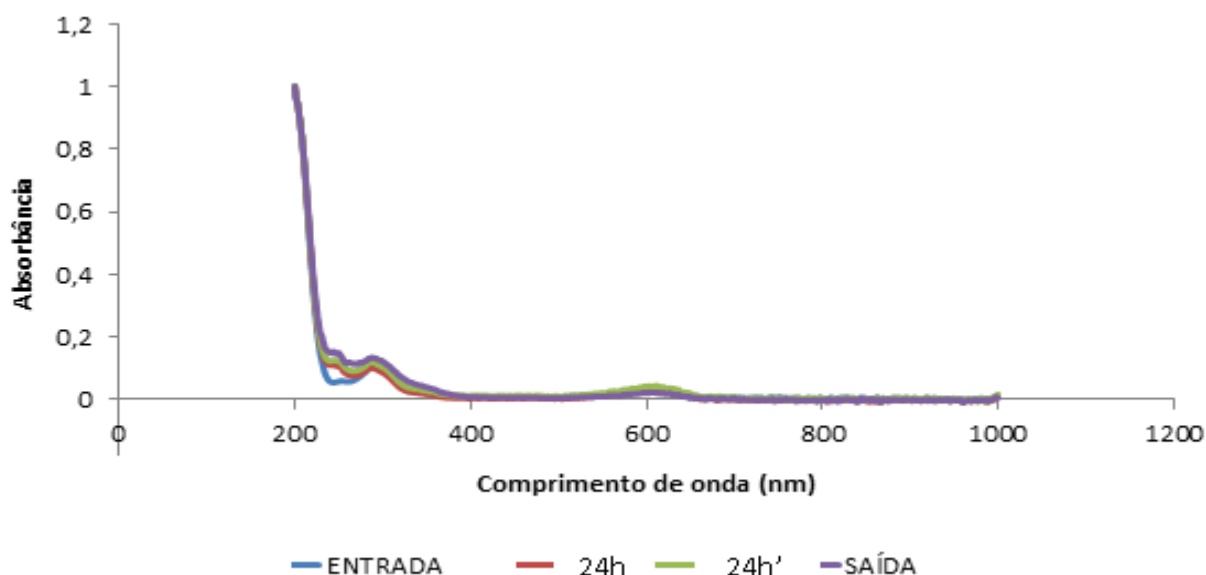
Leidig et al. (1999), constataram que *Trametes versicolor* em um biorreator de tanque agitado aerado de 1,0 L em condições não estéreis foi capaz de descolorir polivinilamina sulfonato de antrapiridona (Poly R-478) que possui hidrocarbonetos aromáticos em sua estrutura, em concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup> com a redução média de corante em 80% e foi conseguido após 19 dias de cultivo. Contudo o micro-organismo foi encapsulado em esferas de hidrogel e os autores sugeriram que a eficiência alcançada foi devido a tal procedimento de encapsular, o que tornaria o processo mais oneroso.

Em um estudo realizado por Miranda et al. (2013) os autores conseguiram remoções de efluente têxtil contendo corante índigo usando reatores aeróbios com um volume reacional de 5 L e pH ajustado para 7,5. Foram utilizados o ascomiceto *Curvularia lunata* e o basidiomiceto *Phanerochaete chrysosporium*, que alcançaram remoções em 20% e 48%, respectivamente ao final de 48 horas, resultados menores que o alcançado nesta pesquisa, cujo pH era 5,0 o que provavelmente favoreceu o desenvolvimento fúngico e sua ação no meio.

Em todos os ciclos foi observado decaimento da concentração de corante ao final de 48 horas, com redução da banda espectral referente a grupo cromóforo (610 nm) conforme mostrado na Figura 6, perceptível pela remoção de cor nas alíquotas com 24 horas e 48 horas, de acordo com Figura 7. Contudo não houve diminuição da banda espectral correspondente ao anel benzênico (233 nm) visto que é a estrutura mais complexa de ser quebrada devido à estabilidade das ligações duplas entre carbonos da molécula de corante.

Michniewicz et. al (2008) em sua pesquisa também avaliaram picos de cromóforos de corantes azo em processo de descoloração pelo fungo de podridão branca *Cerrena unicolor* comprovando a transformação de corantes *Acid Blue 62* e *Reactive Blue 81* com comprimentos de onda 638 nm e 634 nm, respectivamente, decrescendo para 435 nm e 450 nm, sendo que novos picos desapareceram no tratamento enzimático (dados não mostrados) e outros permaneceram indicando a persistência de oxidação primária de produtos.

Figura 6- Varredura de efluente ao fim de 48 horas no ciclo 4.



Fonte: Autora (2019).

Não foi observado aumento da concentração de corante ao final dos ciclos reacionais, reflexo do desempenho dos fungos reforçado pela varredura realizada, mostrando a diminuição do comprimento de onda correspondente ao grupo cromóforo e indicando que a concentração de glicose cumpriu sua função de cossubstrato.

Figura 7- Verificação da redução de cor em amostras de entrada (0h), metade do tempo reacional (24h) e saída (48h).

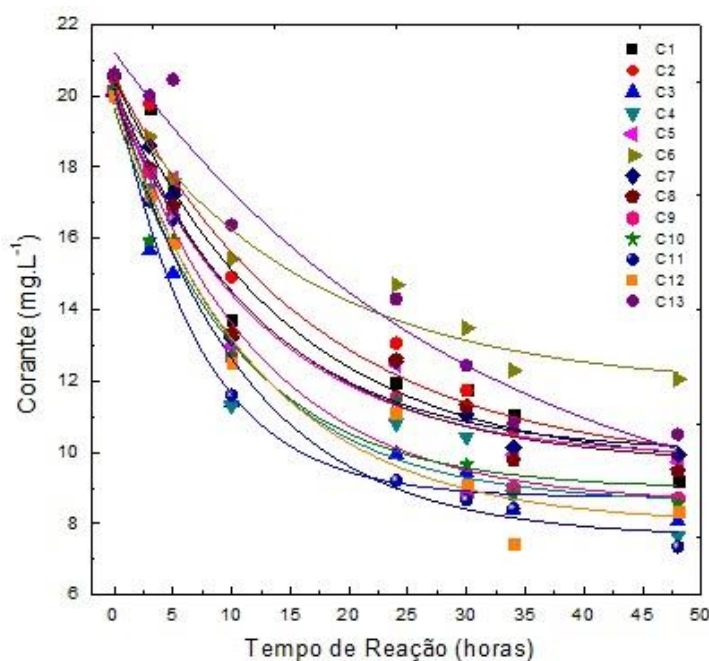


Fonte: Autora (2019).

Foi verificado visualmente redução e aumento alternados da coloração do meio ao longo do ensaio, que pode ser justificado pelo início do tratamento caracterizado pelos grupos cromóforos ficarem bio-sorvidos no micélio, levando a uma rápida diminuição da cor; em seguida, a produção de compostos secundários é responsável pelo ligeiro aumento da cor, mas em seguida a cor do efluente é reduzida, devido à degradação dos grupos cromóforos e outros pigmentos do efluente.

Ao realizar a cinética de decaimento de corante foi observada que os ciclos 6 e 13 foram os que menos se enquadraram no perfil, sendo os ciclos 3, 4 e 11 aqueles com melhor perfil de remoção de primeira ordem de acordo com o ilustrado na Figura 8.

Figura 8- Decaimento da concentração de corante ao longo de 13 ciclos.



Fonte: Autora (2019).

Pelo estudo do comportamento foi calculada a velocidade de degradação do corante, a qual está apresentada na Tabela 10. O modelo aplicado foi o de 1ª ordem e envolveu uma estimativa do parâmetro cinético, supondo uma degradação expressa por reação de primeira ordem, ou seja, a taxa de degradação decresce na proporção da concentração de corante. A média da constante cinética foi de  $0,08 \text{ h}^{-1}$ .

Tabela 10 - Velocidade de degradação de corante índigo carmim em reator em semi-batelada.

| Ciclos           | k (h <sup>-1</sup> ) | Porcentagem de remoção<br>com 48 h (%) | Valores de R <sup>2</sup> |
|------------------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------|
| C1               | 0,068                | 54,06                                  | 0,94                      |
| C2               | 0,060                | 51,93                                  | 0,96                      |
| C3               | 0,139                | 60,84                                  | 0,97                      |
| C4               | 0,093                | 61,70                                  | 0,92                      |
| C5               | 0,080                | 51,32                                  | 0,94                      |
| C6               | 0,060                | 39,74                                  | 0,95                      |
| C7               | 0,082                | 50,42                                  | 0,95                      |
| C8               | 0,075                | 52,69                                  | 0,95                      |
| C9               | 0,084                | 56,81                                  | 0,96                      |
| C10              | 0,096                | 57,67                                  | 0,95                      |
| C11              | 0,092                | 63,25                                  | 0,98                      |
| C12              | 0,083                | 58,36                                  | 0,96                      |
| C13              | 0,032                | 49,02                                  | 0,95                      |
| <b>k (média)</b> | 0,080                |                                        |                           |

k = Constante cinética; h= hora

Fonte: Autora (2019).

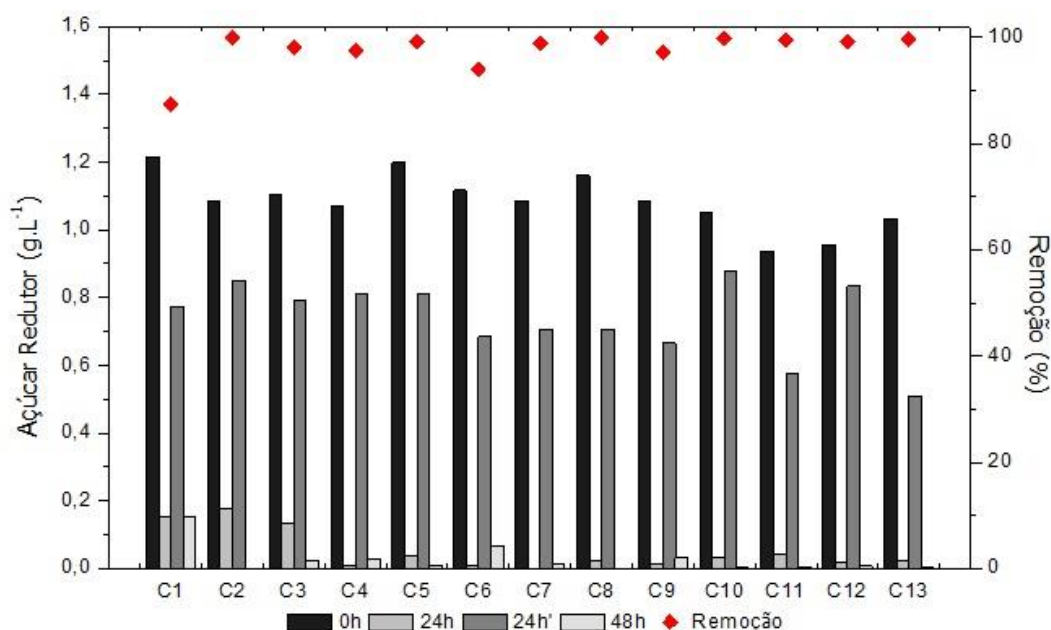
A maior velocidade foi encontrada no ciclo 3 onde a remoção alcançou 60,84% ao final 48 horas, que foi a terceira melhor.

A mudança observada na constante cinética (k) ao longo dos ciclos pode ser atribuída às modificações na razão [corante]/[subprodutos], ocasionando uma considerável modificação na cinética intrínseca entre agente oxidante e os grupos cromóforos. Estes resultados provavelmente indicam que a reação química entre a molécula inicial de corante e agente oxidante é a etapa rápida, diminuindo consideravelmente os cromóforos presentes na molécula de início quando comparados aos centros cromóforos presentes nos subprodutos, conforme apontam Santos et. al, (2001). Somado a isso está o aumento da natureza recalcitrante dos subprodutos quando comparado aos centros cromóforos presentes na molécula do índigo carmim.

### Glicose

Em relação à glicose adicionada primeiramente na concentração 1g.L<sup>-1</sup> e sua reposição na concentração de 0,7 g.L<sup>-1</sup> após as 24 horas iniciais, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 9.

Figura 9- Concentração de glicose em reator com biomassa imobilizada de *Trametes versicolor*.



Fonte: Autora (2019).

É possível constatar o consumo de glicose nas 24 horas iniciais, reforçando a assertiva de que esta fonte de carbono é prontamente assimilada pelo fungo (OTTONI, 2012), e que, sendo material orgânico de fácil utilização, está contabilizado nas parcelas de DQO. Com a reaplicação de glicose em 24 h', o seu consumo se deu quase que completamente, especialmente a partir do ciclo 3.

Os ciclos 1 e 6 apresentaram maior concentração do açúcar redutor ao fim de 48 horas, com eficiências 87% e 94%, respectivamente, coincidindo de terem sido ciclos cujas remoções de corante foram muito pequenas, tendo o efluente contabilizado concentração de 9,21 mg.L<sup>-1</sup> e 12,05 mg.L<sup>-1</sup> de corante, respectivamente, reforçando que o micro-organismo preferiu o cossubstrato adicionado ao composto que se deseja degradar, mesmo assim, em 11 ciclos houve redução de mais da metade de concentração inicial de corante.

A taxa de descoloração é influenciada pela adição de fontes de carbono, confirmado também por resultados de Pakshirajan e Kheria (2012) que utilizaram água residual bruta diluída com um volume igual de água destilada ou meio contendo glicose em concentrações variadas (1 a 10 g.L<sup>-1</sup>) para estudar seu efeito no processo de descoloração. O efluente bruto teve pH ajustado para 4,5 e foi submetido a rotação de 6 rpm e teve 48 horas de tempo de

retenção hidráulica. Os resultados revelaram que a água residual pode ser descolorida em mais de 64%, quando diluída com meio contendo glicose; e uma eficiência máxima de descoloração de 83% foi obtida com concentração de glicose de 10 g.L<sup>-1</sup>.

Chenau et al. (2014) observaram que apesar de altos níveis de enzimas extracelulares, a descoloração diminui à medida que a glicose se esgota podendo ser restaurada pelo seu reabastecimento. Dosoretz et al. (1990) também afirmam que em culturas limitadas pela glicose o fungo produz proteases que reduzem a concentração de enzimas, o que poderia afetar a descoloração.

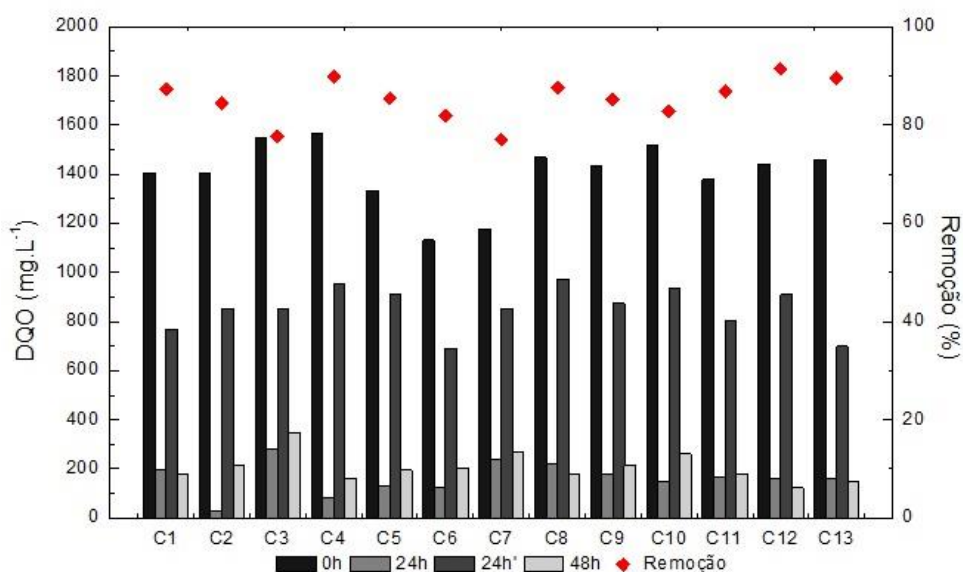
O impacto de fontes de carbono como a glicose promoveu aos processos metabólicos do fungo um crescimento de suas células e aumento da degradação do substrato, o que foi observado quando a concentração de 0,7 g.L<sup>-1</sup> foi adicionada ao reator.

### **DQO**

Em relação à matéria orgânica, quantificada em termos de DQO solúvel, a média dos valores obtidos durante os 13 ciclos foi elevada por conta da adição de glicose ao meio basal no início do ciclo e com a readição do referido cossubstrato, após as primeiras 24 horas. O afluente apresentou uma média de 1404,2 ± 124 mg.L<sup>-1</sup>, acompanhado de uma redução para 163,2 ± 63 mg.L<sup>-1</sup> na amostra obtida após 24 horas do início do tempo reacional, chegando ao final do ciclo com um valor de 206 ± 56 mg.L<sup>-1</sup>.

No que diz respeito à remoção de DQO solúvel, os resultados mostrados na Figura 10 permitem considerar que a eficiência de remoção foi satisfatória, com média de 88,3% ± 4,6 nas primeiras 24 horas e 85,2% ± 4,2 nas 24 horas finais.

Figura 10- Decaimento de matéria orgânica em forma de DQO solúvel em reator com biomassa imobilizada de *Trametes versicolor*.



Fonte: Autora (2019).

Tem-se que a melhor remoção DQO se deu nos ciclos 2 e 4, nas primeiras 24 horas, com redução de  $1404 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $30,6 \text{ mg.L}^{-1}$  (97,8%) e redução de  $1563,9 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $80 \text{ mg.L}^{-1}$  (94,9%), respectivamente; enquanto para as 24 horas finais, a maior eficiência se deu nos ciclos 4 e 12 com concentração de saída de  $159,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (89,8%) e  $124,2 \text{ mg.L}^{-1}$  (91,4%), respectivamente.

Vale ressaltar que o ciclo 4 também se destacou quanto à remoção da concentração de corante, sendo o terceiro melhor nas 24 h com eficiência de 45,9% ( $10,81 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e o segundo melhor nas 24 horas finais, com eficiência de 61,7% ( $7,66 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Alguns trabalhos da literatura apontam valores bastante variáveis para DQO de águas residuárias têxteis como Trombini e Obara-Doi (2012) que em quatro amostras de efluente têxtil tratado pelo fungo *Ganoderma* spp conseguiram remoção superior a 50%, porém com expressivos valores de DQO após o tratamento. Os autores fizeram considerações acerca dos nutrientes adicionados ao meio de cultivo, confirmando outras pesquisas que afirmam que essa adição é uma das responsáveis pelos altos valores que podem variar de 887 a  $14200 \text{ mg.L}^{-1}$ . Neste trabalho o maior valor de DQO registrado no início do ciclo foi de  $1767 \text{ mg.L}^{-1}$  (ciclo 12) e de  $1908 \text{ mg.L}^{-1}$  após reinserção da glicose no ciclo 5, mas por se tratar de efluente sintético esses valores são menores do que poderiam surgir num efluente *in natura* com outros constituintes.

Ainda que boa parte do açúcar redutor tenha sido consumida, a degradação do corante é responsável pela formação de compostos que contribuem para a elevação da demanda química de oxigênio, mesmo com o tratamento biológico, e para uma redução efetiva de DQO processos integrados podem ser pensados para produzir um efluente com menor valor desse parâmetro, tal como a associação de lodos ativados.

Em tratamento biológico com uso de basidiomicetos, entre eles *Trametes pubescens*, Anastasi et al. (2012) propuseram um etapa de tratamento imobilizando massa fúngica em esponjas de poliuretano em reatores com 5 L, seguida de um sistema de lodos ativados. Em seus resultados concluíram que a primeira etapa foi a responsável pela redução da cor, enquanto a segunda foi mais efetiva na redução da DQO, possibilitando um tratamento mais efetivo do efluente.

Nessa perspectiva, a adição de nutrientes, especialmente glicose, assim como a atividade insuficiente de enzimas se relacionam à baixa redução de DQO, até mesmo pela mineralização parcial de corante, deixando permanecer possíveis compostos recalcitrantes das águas residuais oriundos do processo de degradação da molécula do corante.

## **pH**

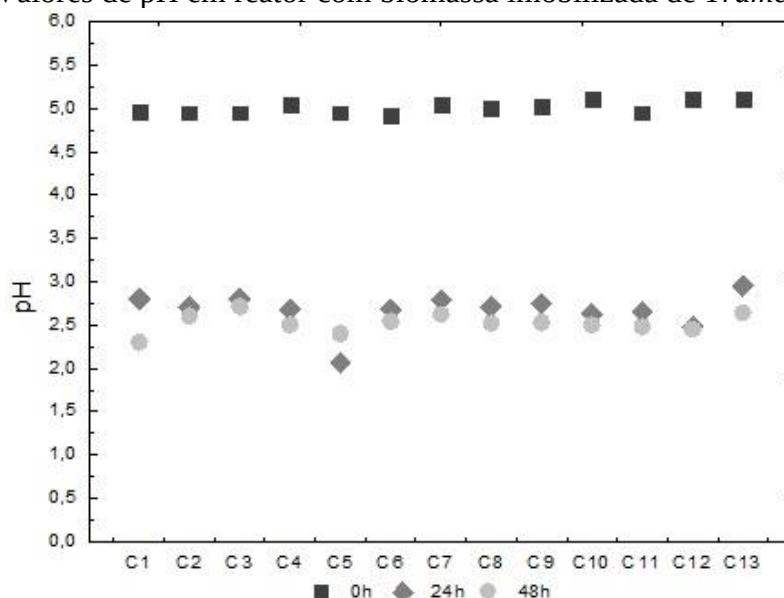
Durante o monitoramento do reator foi constatada uma variação do pH ao longo dos ciclos considerada dentro das condições favoráveis ao desenvolvimento fúngico, visto que a média dos valores de entrada ficou em torno de  $5,00 \pm 0,06$ , com valor máximo de 5,11 e com uma diminuição nas primeiras 24 horas para  $2,67 \pm 0,20$ . Para o efluente o valor resultou em torno de  $2,52 \pm 0,10$ , com um valor mínimo de 2,3.

O parâmetro pH se manteve com característica ácida durante todos os ciclos, sofrendo variações bruscas, conforme observado na Figura 11. O valor médio para o afluente foi de  $5,00 \pm 0,06$ , conforme acidificação induzida para melhor adaptação e crescimento do fungo e com valor médio de saída de  $2,52 \pm 0,10$ .

Nas primeiras 24 horas já houve considerável diminuição de pH, sendo o valor médio de  $2,66 \pm 0,20$ . Apesar da adição de glicose em 24h', o comportamento do pH seguiu uma tendência de decréscimo, sempre do início (0h) para a metade do ciclo (24h) e deste para o final (48h), sendo o ciclo 5 o único com ligeiro aumento de 2,06 em 24 horas para 2,4 ao final do ciclo.

Os valores máximo e mínimo foram 2,95 no ciclo 13 e 2,06 no ciclo 5, ambos em 24 horas de tempo reacional. Após 48 horas de operação, os valores máximo e mínimo foram 2,71 (ciclo 3) e 2,3 (ciclo 1), respectivamente.

Figura 11- Valores de pH em reator com biomassa imobilizada de *Trametes versicolor*.



Fonte: Autora (2019).

Em um estudo conduzido por Bankole et al. (2017) em que se avaliava a remoção de corante índigo por levedura *Diutina rugosa*, os autores utilizaram uma faixa de pH que se estendia do meio ácido (pH=2) ao alcalino (pH=8) e constataram uma diminuição na eficiência de descoloração com o aumento do pH. Embora boas remoções tenham sido alcançadas em valores de pH 4,5 e 6, foi em valores de pH 2 e 3 que se alcançou uma descoloração ótima, com eficiências de 99,97% e 97,85%, respectivamente.

Essa diminuição da concentração de corante está associada a mecanismos de bioadsorção, que segundo Pajot et al. (2011) e Tian et al. (2013) em seus trabalhos atribuíram que a protonação de grupos funcionais na superfície da biomassa é altamente melhorada em meio ácido devido às fortes forças eletrostáticas existentes entre a molécula de corante e a célula do fungo. Em reforço às observações dos autores acima, Iscen et al. (2007) relataram depleção de adsorção devido à repulsão eletrostática provocada em sítios na superfície da biomassa carregados negativamente como resultado do aumento de pH.

A aplicação de glicose ao meio auxiliou o desenvolvimento do fungo, visto que o rápido decaimento do cossubstrato nas 24 horas iniciais pode estar relacionada com o consumo imediato, que fornece ao micro-organismo a capacidade de sintetizar metabólitos

secundários e provenientes da degradação de corante, que diminuem o pH do sistema, especialmente pela produção de ácidos orgânicos.

Si et al. (2015) conseguiram boa remoção de corante vermelho do Congo em concentração  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  com a diminuição do pH inicial da solução 5,0 para 2,0 em biomassas imobilizadas e livres de *Trametes pubescens*. Similarmente Michniewicz et. al (2008) utilizando fungo *Cerrena unicolor* obtiveram descoloração com eficiência em torno de pH 3,5 estudando isoformas de lacases (Lacc I e Lacc II) em que Lacc I manteve cerca de 75% de sua atividade máxima na faixa de pH 2,5 a 5, enquanto o Lacc II apresentou um máximo de atividade na faixa de pH 3.

Portanto pode-se inferir que a faixa de pH utilizada foi adequada à diminuição da concentração de corante no sistema de semi-batelada adotado, assim como poderia favorecer a atividade da enzima.

### **Nitrogênio**

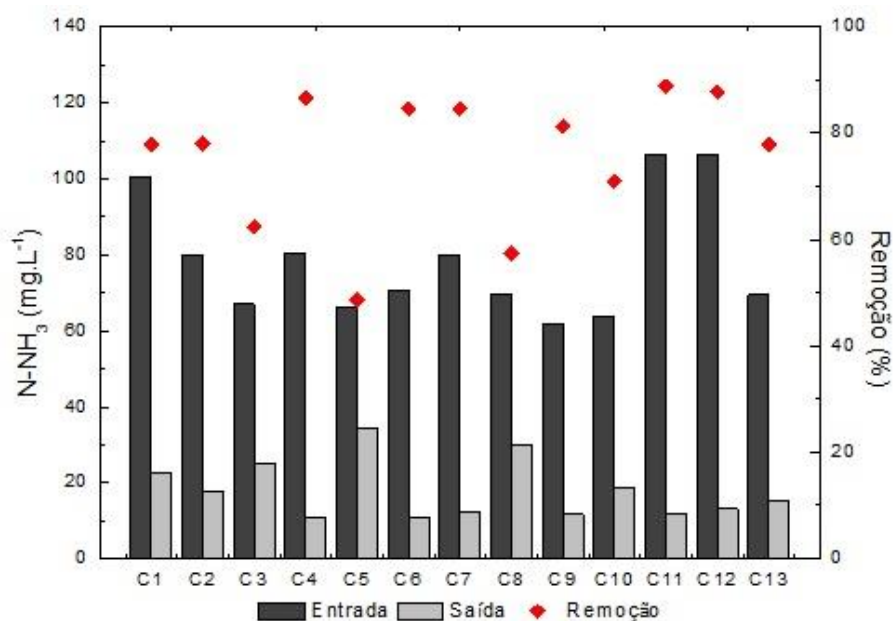
Em relação à fração nitrogenada, o tratamento biológico mostrou-se favorável, já que houve redução na concentração das parcelas de amônia ( $\text{N-NH}_3$ ). As concentrações afluentes estiveram em uma média de  $78,7 \pm 15,3 \text{ mg.L}^{-1}$  e para o efluente esse valor caiu para  $17,94 \pm 7,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo a maior remoção no ciclo 11 com redução de  $106,5 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $11,94 \text{ mg.L}^{-1}$  (88,8%) e a menor remoção no ciclo 5 de  $66,3 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $34,12 \text{ mg.L}^{-1}$  (48,6%). As variações das concentrações de amônia durante os 13 ciclos estão representadas na Figura 12.

A remoção de amônia por fungos foi relatada por Hu et al. (2016) que associaram a remoção de nitrogênio amoniacal do meio por mecanismos de adsorção realizado por suas hifas, e que passa a ocorrer lentamente após um momento de saturação em que devido à grande concentração desse composto no micélio, o sistema enzimático pode ser comprometido.

Nessa condição é provável que a reaplicação da glicose tenha contribuído para uma remoção maior de amônia, uma vez que íons armazenados no interior da célula fúngica podem reagir com a glicose, formar glucosamina e liberar íons  $\text{H}^+$ , que consequentemente modificam o meio para uma acidez maior que a inicial, além de outros subprodutos, como ácidos orgânicos, provenientes da quebra da molécula de corante (PAPAGIANNI, WAYMAN, MATTEY; 2005).

A remoção média de amônia de  $76 \pm 12$  % alcançada também sugere uma vantagem na adição de glicose após 24 horas de reação, visto que Santos (2017) trabalhando com *Phanerochaete chrysosporium* para remoção de índigo carmim com adição de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  de glicose apenas no início, alcançou remoção média de amônia de 50%.

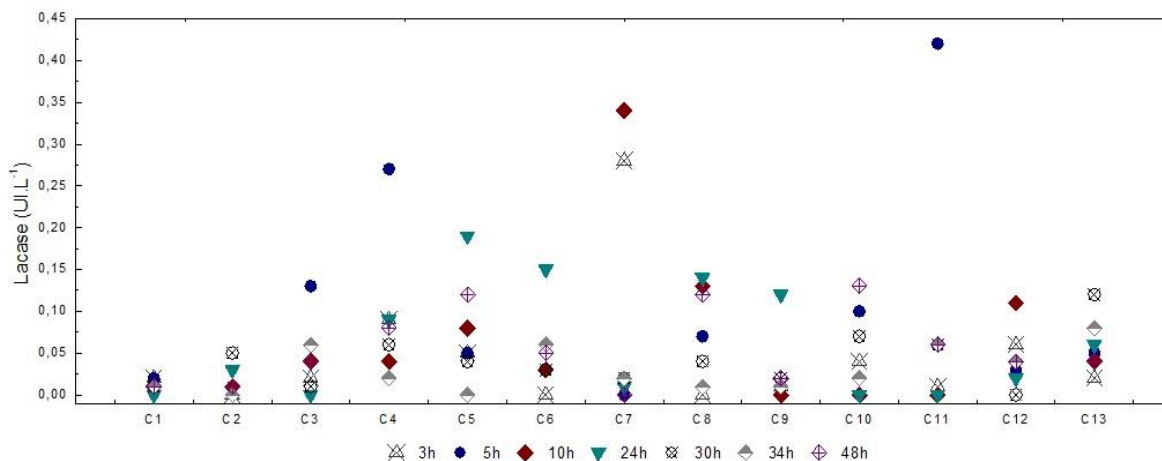
Figura 12- Concentração de amônia em reator com biomassa imobilizada de *Trametes versicolor*.



Fonte: Autora (2019).

Durante os 13 ciclos a quantificação de enzima lacase foi baixa. Seu comportamento está ilustrado na Figura 13.

Figura 13- Comportamento da enzima lacase em reator com biomassa imobilizada de *Trametes versicolor*.



Fonte: Autora (2019).

A atividade enzimática máxima registrada foi no tempo de 5 horas, no ciclo 11 com  $0,42 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ . Valores praticamente nulos também foram encontrados por He et al. (2018) utilizando fungo *Trichoderma tomentosum* para descoloração de três misturas dos corantes Direct Fast Scarlet 4BS, Direct Turquoise Blue 5B e Acid Red 3R ( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em que soluções foram incubadas com 100 mg de *pellets* de micélio, a partir de colônias e mantidas a 150 rpm por 72 horas. Os resultados apontaram para 95% de remoção do corante e foram encontradas altas quantidades para manganês peroxidase ( $1438,9 \pm 33,5 \text{ UI} \cdot \text{L}^{-1}$ ), baixa para lignina peroxidase ( $44,6 \pm 2,9 \text{ UI} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e nenhuma atividade de lacase foi detectada no sobrenadante durante todo o processo de degradação.

Semelhantes resultados foram encontrados com *Penicillium oxalicum* sendo obtidos  $67,4 \pm 4,9 \text{ UI} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $0,7 \pm 0,1 \text{ UI} \cdot \text{L}^{-1}$  para manganês peroxidase e lignina peroxidase, respectivamente, durante a degradação de corantes azo e nenhuma atividade de lacase foi detectada (SAROJ et al., 2014).

Asgher et al. (2009) trabalharam com fungo de podridão branca *Corioulos versicolor* com efluente de indústria têxtil composto de vários corantes de identificação não autorizada por conta de segredos comerciais, mesmo assim atestaram atividade ligninolítica de manganês peroxidase (MnP) no valor de  $0,48 \text{ UI} \cdot \text{L}^{-1}$  e atividade indetectável para lacase e lignina peroxidase (LiP). As amostras continham 90 mL de efluente incubados a  $30^\circ\text{C}$  por 10 dias.

Pesquisa com *Trametes villosa* SCS-10 conduzida por Ortiz-Monsalve et al. (2017) apresentou atividade enzimática de lacase acima de  $1000 \text{ UI} \cdot \text{L}^{-1}$ , porém esses resultados se deram numa faixa de pH igual a 6, ou seja, bem maior que a desta pesquisa, cujo valor inicial de 5 passou rapidamente para 2 nas primeiras 24 horas.

Quando os autores reduziram o pH para 2,0 obtiveram uma quantidade bem inferior de atividade enzimática, entre 95 e  $110 \text{ UI} \cdot \text{L}^{-1}$ , porém estes resultados foram alcançados em concentrações de corante variadas de 100 a  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , valores bem maiores que a concentração usada nesta pesquisa que foi de  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Os corantes utilizados foram *Acid Red 357* (AR357), *Acid Blue 161* (AB161) e *Acid Black 210* (AB210) e o tempo reacional foi de, no mínimo, 48 horas chegando a 96 horas.

Ressalta-se que lacases são enzimas multi-cobre, podendo ter sua atividade inibida por agentes sequestrantes, como mostra o trabalho de Abadulla et al. (2000), em que foi verificado que a enzima lacase de *Trametes hirsuta* apresentou 17% de inibição quando na

presença de agente sequestrante, como o EDTA, um agente quelante de íons, como o  $\text{Cu}^{2+}$ , que também pode estar presente em formulações de auxiliares têxteis.

Trombini e Obara-Doi (2012) coletaram quatro diferentes amostras de efluentes brutos de indústria têxtil e avaliaram o tratamento com o basidiomiceto *Ganoderma* spp. Em diluição a 12,5% e acréscimo de glicose no meio líquido os autores obtiveram valores de descoloração que variou entre 56,8 e 99,97%. Duas amostras que alcançaram remoção de cor com eficiência de 99,97% corresponderam ao máximo e mínimo valor da atividade enzimática. O mínimo foi de  $0,03 \text{ UI.mL}^{-1}$  e o máximo foi de  $1,476 \text{ UI.mL}^{-1}$ .

A baixa atividade de lacase foi atribuída a atividades de outras enzimas não determinadas como manganês-peroxidase e lignina peroxidase, pois o processo é resultante do sinergismo de diferentes enzimas. Ainda de acordo com Lopes et al. (2014), o fato de não ser detectada não significa que não tenha sido sintetizada.

Confrontando tais valores com os obtidos neste trabalho pode ser que a atividade de lacase não tenha sido registrada pela prevalência de outras enzimas que não foram analisadas nesta pesquisa.

### **Contagem do número de colônias**

Para o resultado de contagem de micro-organismos foi verificado o predomínio da comunidade fúngica, estando as bactérias numa quantidade quase seis vezes menor. No final da operação do reator foram contabilizadas 231.500 UFC/mL de fungos e 39.150 UFC/mL de bactérias.

Embora em menor quantidade as bactérias também tiveram seu papel como agentes decompositores pois a coexistência de fungos e bactérias propicia interações e metabolização de compostos complexos que poderiam não ser degradados caso houvesse apenas uma cultura pura.

## COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para os dados obtidos em todos os 13 ciclos foi feita comparação por meio da análise de variância (ANOVA) com teste de Tukey para verificar diferença significativa ou não entre os ciclos. Resultados significativos foram definidos a um nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ) e organizados conforme Tabela 11.

Tabela 11 - Teste ANOVA e de Tukey para dados entre os 13 ciclos.

| ANOVA*                  | pH    | Açúcar redutor | DQO solúvel | Corante |
|-------------------------|-------|----------------|-------------|---------|
| p-valor                 | 0,994 | 0,969          | 0,962       | 0,721   |
| <b>Teste de Tukey**</b> |       |                |             |         |
| C1                      | a     | a              | a           | a       |
| C2                      | a     | a              | a           | a       |
| C3                      | a     | a              | a           | a       |
| C4                      | a     | a              | a           | a       |
| C5                      | a     | a              | a           | a       |
| C6                      | a     | a              | a           | a       |
| C7                      | a     | a              | a           | a       |
| C8                      | a     | a              | a           | a       |
| C9                      | a     | a              | a           | a       |
| C10                     | a     | a              | a           | a       |
| C11                     | a     | a              | a           | a       |
| C12                     | a     | a              | a           | a       |
| C13                     | a     | a              | a           | a       |

Fonte: Autora (2019).

\*Nível de significância de 0,05.

\*\*Os ciclos seguidos da mesma letra (a) não diferem significativamente.

Por estarem sob mesmas condições, os parâmetros pH, açúcar redutor, DQO solúvel e corante não tiveram diferenças significativas entre si, o que se torna bom para avaliação e confiabilidade do processo pela correlação dos parâmetros entre si.

A partir dessa não diferenciação significativa, visto que não houve mudança de condição entre os 13 ciclos, pode-se observar um comportamento semelhante na degradação do corante e seu favorecimento diante da adição de cossustrato no início e meio do tempo reacional, além da influência sobre a matéria orgânica presente.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos foi possível concluir que:

- O reator com biomassa imobilizada com *Trametes versicolor* foi parcialmente favorável à proposta de tratamento biológico, podendo outra concentração de cossubstrato ser avaliada para verificação de uma remoção superior à média de  $54,4\% \pm 6,0\%$  de corante e de  $85,1\% \pm 4,2\%$  de DQO obtidas;

- A adição de glicose após 24 horas de tempo reacional favoreceu a manutenção das condições iniciais do reator de modo que corante e subprodutos advindos de sua quebra foram mais removidos, apontando para a relevância de aplicação de semi-batelada;

- A remoção de matéria orgânica atingiu média de  $85,1\% \pm 4,2\%$  no final dos ciclos, mas apenas 7 ciclos dos 13 estudados apresentaram condições para lançamento por estarem inferiores aos  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  permitido por legislação;

- Em relação ao nitrogênio, a remoção média de amônia foi de  $75,9\% \pm 12,1\%$  ;

- A contagem de colônias mostrou predomínio da espécie fúngica em uma quantidade quase seis vezes maior que a de bactérias. Apesar da presença destas, o reator se manteve em condições favoráveis à sobrevivência do fungo sem limitações ao seu desenvolvimento.

- A análise enzimática permitiu concluir que a quantificação praticamente nula de lacase pode estar relacionada à inibição por outras enzimas não avaliadas neste estudo, e que devem ter participado na degradação obtida, sendo para a lacase o valor máximo obtido de  $0,42 \text{ } \mu\text{mol.min}^{-1}$  para o volume de 4L de água residuária sintética contendo o índigo carmim.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Ficam registradas como sugestões para complementação dessa pesquisa:

- Avaliar a influência de outras concentrações de glicose para degradação de corante;
- Determinar outras enzimas como manganês peroxidase e lignina peroxidase;
- Realizar testes de adsorção no meio suporte;
- Reproduzir as mesmas condições em efluente *in natura*.

## REFERÊNCIAS

ABADULLA, E.; TZANOV, T.; COSTA, S.; ROBRA, K.; CAVACO- PAULO, A.; GÜBITZ, G.M. Decolorization and detoxification of textile dyes with a laccase from *Trametes hirsuta*. **Applied and Environmental Microbiology**, v.66, n.8, p. 3357-3362, 2000.

ABIT- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de confecção. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 22 ago. 2018.

ADNAN, L.A.; YUSOFF, A.R.M.; HADIBARATA, T.; KHUDHAIR, A.B. Biodegradation of bis-azo dye reactive black 5 by white-rot fungus *Trametes gibbosa* sp. WRF 3 and its metabolite characterization. **Water, Air and Soil Pollution**, 225:2119, 2014.

AGUIAR FILHO, J. M. M. **Análise enzimática de fungos lignocelulolíticos cultivados em vinhaça e bagaço de cana de açúcar**. 80f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – São Paulo, 2008.

ALEXANDRE, J.E.C. **Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada**. 119f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

AMARAL, P.F.F., FERNANDES, D.L.A., TAVARES, A.P.M., XAVIER, A.B.M.R., CAMMAROTA, M.C., COUTINHO, J.A.P., COELHO, M.A.Z. Decolorization of dyes from textile wastewater by *Trametes versicolor*. **Environmental Technology**, v. 25, p. 1313-1320, 2004.

ANASTASI, A.; SPINA, F.; ROMAGNOLO, A.; TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; VARESE, G.C. Integrated fungal biomass and activated sludge treatment for textile wastewaters bioremediation. **Bioresource Technology**, v. 123, p.106-111, 2012.

APHA (American Public Health Association). **Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewater** (21<sup>th</sup> ed). Washington DC, USA, 2005.

ANDRADE, M.V.F. **Biodegradação de corante têxtil por uso de reator biológico em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium***. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. Cartilha Indústria Têxtil. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/cont/cartilha-industria-textil>>. Acesso em: 19 ago. 2018.

AZIZI, A.; MOGHADDAM, M.R.A.; MAKNOON, R.; KOWSARI, E. Innovative combined technique for high concentration of azo dye AR18 wastewater treatment using modified SBR and enhanced Fenton process as post treatment. **Process Safety Environmental Protection**, v. 95, p.255-264, 2015.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; ATTIYA, H.; SARRÀ, M. Decolorization of a tannery dye: from fungal screening to bioreactor application. **Biochemical Engineering Journal**, v. 56, n.3, p. 184–189, 2011.

BANKOLE P.O.; ADEKUNLE, A.A.; OBIDI, O.F.; OLUKANNI, O.D.; GOVINDWAR, S.P.. Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugosa* from dye wastewater polluted soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v.5, p. 4639–4648, 2017.

BARRECH, D.; ALI, I.; TAREEN, M. A review on mycoremediation - the fungal bioremediation. **Pure and Applied Biology**, v.7, n.1, p. 343-348, 2018.

BEVENSEE, M.O.; BORON, M.F. Control of intracellular pH in the Kidney, 4th edition, p. 1429-1480, 2008.

BEZERRA, K.C.H. **Estudo de remoção de cor de efluentes têxteis por meio do processo oxidativo avançado: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, 2015.

BLÁNQUEZ, P., SARRA, M., VICENT, T. Development of a continuous process to adapt the textile wastewater treatment by fungi to industrial conditions. **Process Biochemistry**, v.43, p. 1-7, 2008.

BRASIL. Ministério de Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA**. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2005>> Acesso em: 20 ago. 2018.

\_\_\_\_\_. Ministério de Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA**. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2005>> Acesso em: 20 ago. 2018.

BANKOLE, P.O.; ADEKUNLE, A.A.; OBIDI, O.F.; OLUKANNI, O.D.; GOVINDWAR, S.P. Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugosa* from dye wastewater polluted soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v.5, p. 4639–4648, 2017.

BRUNO, FLÁVIO DA SILVEIRA. **A quarta revolução industrial do setor têxtil e de confecção: a visão de futuro para 2030**. 2ª edição. São Paulo: Estação das Letras e Cores, 2017.

BRÜSCHWEILER, B.J.; MERLOT, C. Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.88, p. 214-226, 2017.

CAMPOS, R.; KANDELBAUER, A.; ROBRA, K.H.; CAVACO, P.A.; GU, G.M. Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*. **Journal of Biotechnology**, v.89, p.131-139, 2001.

CEARÁ. Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Ceará – SEMACE. Portaria nº 02 de 2 de fevereiro de 2017. Disponível em :

<<http://www.semace.ce.gov.br/institucional/coema/resolucoes-estaduais-2/>>. Acesso em 20 ago. 2018.

CHANEAUX, P.R.; LALJI, N.; LEFEBVRE, D.D. *Trametes meyenii* possesses elevated dye degradation abilities under normal nutritional conditions compared to other white rot fungi. **AMB Express**, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1186/s13568-014-0074-3>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

CHO K.S.; RYU, H.W. Biodecolorization and biodegradation of dye by fungi: a review.

**Korean Society for Biotechnology and Bioengineering**, v.30, p.203-222, 2015.

COEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução COEMA nº. 08, de 15 de abril de 2004. Disponível em: <<http://www.semace.ce.gov.br/biblioteca/legislaCAO/ResolCOEMA08-04.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

COSTA, J.G.B. **Uso combinado de ultrassom e peróxido de hidrogênio para degradação do corante CI-3R em um efluente têxtil sintético**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

DIÁRIO DO NORDESTE. Produção da indústria têxtil salta 19,5% no CE. Disponível em: <<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/negocios/producao-da-industria-textil-salta-19-5-no-ce-1.1790455>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

\_\_\_\_\_. Brasil e Ceará costuram alianças para fortalecer setor têxtil. Disponível em: <<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/negocios/brasil-e-ceara-costuram-aliancas-para-fortalecer-setor-textil-1.1889648>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

DOSORETZ, C.G.; DASS, S.B.; REDDY, C.A.; GRETHLEIN, H.E. Protease-mediated degradation of lignin peroxidase in liquid cultures of *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied and Environmental Microbiology**, v.56, n.11, p.3429–3434, 1990.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. **Desalination**, v.249, n.3, p. 1159-1164, 2009.

EMBRAPA. **Determinação de açúcares redutores pelo ácido 3, 5-dinitrosalicílico**: histórico do desenvolvimento do método e estabelecimento de um protocolo para o laboratório de bioprocessos. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2013.

FUJITA, R.M.L.; JORENTE, M.J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista Moda Palavra e-Periódico**, v.8, n.15, jan./jul.2015.

GHOSH, A.; DASTIDAR, M.G.; SREEKRISHNAN, T.R. Bioremediation of chromium complex dyes and treatment of sludge generated during the process. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.119, p.448-460, 2017.

GONÇALVES, D.S.P.O. **Estudo sobre o modo de ação de enzimas hidrolíticas produzidas por fungos degradadores de madeira sobre substratos com elevado teor de lignina**. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em

Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

GRIFFIN, D.H. **Fungal physiology**, 458p. 2<sup>a</sup> ed. New York: Wiley-Liss, 1994.

HAI, F.I.; YAMAMOTO, K.; NAKAJIMA, F.; FUKUSHI, K.; NGHIEM, L.D.; PRICE, W.E.; JIN, B. Degradation of azo dye acid orange 7 in a membrane bioreactor by pellets and attached growth of *Coriolus versicolour*. **Bioresource Technology**, v.141, p. 29–34, 2013.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z.A.; BAIG, S.A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, 154, p. 149-153, 2015.

HEA, X.; SONG, C.; LI, Y.; WANG, N.; XU, L.; HAN, X.; WEI, D. of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum* under non-sterile conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.150, p. 232–239, 2018.

HOLKAR, C.R.; JADHAV, A.J.; PINJARI, D.V.; MAHAMUNI, N.M.; PANDIT, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v.182, p. 351-366, 2016.

HUSAIN, M.; HUSAIN, Q. Applications of redox mediators in the treatment of organic pollutants by using oxidoreductive enzymes: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 38, n.1, 2007.

ISCEN, C.F.; KIRAN, I.; ILHAM, S. Biosorption of reactive black 5 dye by *Penicillium restrictum*: the kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 335–340, 2007.

JARAMILO, A.C.; COBAS, M.; HORMAZA, A.; SANROMÁN, M.A. Degradation of Adsorbed Azo Dye by Solid-State Fermentation: Improvement of Culture Conditions, a Kinetic Study, and Rotating Drum Bioreactor Performance. **Water Air and Soil Pollution**, v. 228, n. 205, 2017.

KALOGERAKIS, N.; FAVA, F.; CORVINE, P.F. Bioremediation advances. **New Biotechnonology**, v. 38, p.41-42, 2017.

KHATAEE, A.; VAHID, B.; AGHDASINIA, H.; BAGHERI, R. Semi-pilot scale fluidized bed reactor for removal of a textile dye through heterogeneous Fenton process using natural pyrite. **International Journal of Environmental and Science Technology**, v.15, n.2, p.289-300, 2018.

KIM, T.H.; LEE, Y.; YANG, J.; LEE, B.; PARK, C.; KIM, S. Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white rot fungi. **Desalination**, v.168, p. 287-293, 2004.

KÜES, U. Fungal enzymes for environmental management. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 33, p. 268–278, 2015.

KULSHRESHTHA, S.; MATHUR, N.; BHATNAGAR, P. In: Fungi as Bioremediators. **Soil Biology**. GOLTAPPEH E.M.; DANESH Y.R., VARMA A. Springer Berlin, Heidelberg.

Mycoremediation of paper, pulp and cardboard industrial wastes and pollutants; pp. 77–116, 2013.

LEIDIG, E., PRUSSE, U., VORLOP, K.D., WINTER, J. Biotransformation of poly R-478 by continuous cultures of PVAL-encapsulated *Trametes versicolor* under non-sterile conditions. **Bioprocess Engineering**, v.21, p. 5-32, 1999.

LEITE, L.S.; MASELLI, B.S.; UMBUZEIRO, G.A.; NOGUEIRA, R.F.P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere**, v.148, p. 511-517, 2016.

LI, R.; GAO, B.; GUO, K., YUE, Q.; ZHENG, H.; WANG, Y. Effects of papermaking sludge-based polymer on coagulation behavior in the disperse and reactive dyes wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 240, p. 59–67, 2017.

LONG, X.; PAN, Q.; WANG, C.; WANG, H.; LI, H.; LI, X. Microbial fuel cell-photoelectrocatalytic cell combined system for the removal of azo dye wastewater. **Bioresource Technology**, v. 244 (Parte 1), p. 182-191, 2017.

LOPES, M.M.G.; SALES, P.T.F.; CAMPOS, L.C.; SCHIMIDT, F.; SANTIAGO, M.F. Estudo da descoloração do corante FD&C azul nº 2 Indigotina pelo tratamento combinado do fungo *Trametes versicolor* e processo de filtração lenta. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 113-120, 2014.

LU, X.; YANG, B.; CHEN, J.; SUN, R. Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, n.1, p. 241–245, 2009.

MEDINA, J.D.C.; WOICIECHOWSKI, A.L.; GUIMARAES, L.R.C.; KARP, S.G.; SOSCOL, C.R. Current developments in biotechnology and bioengineering production, isolation and purification of industrial products. **Peroxidases** p. 217-232, 2017.

MEIRA, L. **Degradação de Corantes Indigoides com Reagente de Fenton para tratamento de efluentes na Indústria Têxtil**. 122f. Dissertação (Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia). Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Portalegre, Portugal, 2014.

MICHNIEWICZ, A.; LEDAKOWICZ, S.; ULLRICH, R.; HOFRICHTER, M. Kinetics of the enzymatic decolorization of textile dyes by laccase from *Cerrena unicolor*. **Dyes and Pigments**, v.77, p. 295-302, 2008.

MIRANDA, R.C.M.; GOMES, E.B.; PEREIRA JUNIOR, N.; MARIN-MORALES, M.A.; MACHADO, K.M.G.; GUSMÃO, N.B. Biotreatment of textile effluent in static bioreactor by *Curvularia lunata* URM 6179 and *Phanerochaete chrysosporium* URM 6181. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 361-367, 2013.

ORTIZ-MONSALVE, S.; DORNELLES, J.; POLL, E.; RAMIREZ-CASTRILLÓN, M. VALENTE, P.; GUTTERRES, M. Biodecolourisation and biodegradation of leatherdyes by a native isolate of *Trametes villosa*. **Process Safety and Environmental Protection**, v.109, p. 437–451, 2017.

OTHMAN I. Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, p. 80-85, 2007.

OTTONI, C.A. **Descoloração de corantes têxteis por fungos ligninolíticos em condições de pH e salinidade elevada**. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica), Universidade do Minho, 2012.

PAJOT, H.F.; FARINA, J.I.; FIGUEROA, L.I.C. Evidence on manganese peroxidase and tyrosinase expression during decolorization of textile industry dyes by *Trichosporon akiyoshidainum*. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, p. 1199–1207, 2011.

PAKSHIRAJAN, K.; KHERIA, S. Continuous treatment of coloured industry wastewater using immobilized *Phanerochaete chrysosporium* in a rotating biological contactor reactor. **Journal of Environmental Management**. v.101, p. 118–123, 2012.

PALMA-GOYES, R.E.; SILVA-AGREDO, J.; VAZQUEZ-ARENAS, J.; ROMERO-IBARRA, I.; TORRES-PALMA, R.A. The effect of different operational parameters on the electrooxidation of Indigo Carmine on Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.035>>. Acesso em: 22 ago. 2018.

PAPAGIANNI, M.; WAYMAN, F. M.; MATTEY, M. Fate and role of ammonium ions during fermentation of citric acid by *Aspergillus niger*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 11, p. 7178-7186, 2005.

PAVANELLI, S. P. **Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray**. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

PIRKARAMI, A.; OLYA, M.E. Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism. **Journal of Saudi Chemical Society**, 21, p. 179-186, 2017.

PRZYSTAS, W.; GODLEWSKA, Z.E.; SOTA, G.E. Efficacy of fungal decolorization of a mixture of dyes belonging to different classes. **Brazilian Journal of Microbiology** v. 46, 2, p. 415-424, 2015.

PUCHANA-ROSETO, M.J.; LIMA, E.C.; ORTIZ-MONSALVE, S.; MELLA, B.; COSTA, D.; POLL, E.; GUTTERRES, M. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Resource**, v.24, n.4, p.4200–4209, 2017.

PUNZI, M.; NILSSON, F.; ANBALAGAN, A.; SVENSSON, B.; JONSSON, K.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, N. Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: removal of acute toxicity and mutagenicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p.52-60, 2015.

RABELO, J.B., CAMPOS, L.C. SALES, P.T.F. LACERDA, M.F.A.R. SANTIAGO, M.F. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.10, n.1, p. 27 - 50, 2013.

RIBEIRO, A.P.A. **Efeito de fungos basidiomicetos na descoloração e fitotoxicidade de corante sintético e efluente têxtil**. 60f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola). Universidade Federal de Lavras, 2013.

RIBEIRO, J.P.; OLIVEIRA, J.T.; OLIVEIRA, A.G.; ABDALA NETO, E.F.; SANTOS, A.B.; NASCIMENTO, R.F. Degradação do corante Remazol vermelho RB por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Revista AIDIS de Ingenieria y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, México, v.6, n.3, p. 76-86, 2013.

RIOS, G.; BELLEVILLE, M.; PAOLUCCI, D.; SANCHEZ, J. Progress in enzymatic membrane reactors – a review. **Journal of Membrane Science**, v.242, n.1, p. 189–196, 2004.

RITTER, M.T. **Influência do pH no processo de eletrocoagulação aplicado a efluentes têxteis tratados biologicamente**. 72f. Trabalho de Conclusão de Curso. Programa de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

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

RYU, H.; RYU, H.W.; CHO, K.S. Characterization of dye decolorization in cell-free culture broth of *Trametes versicolor* CBR43. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 27, n.1, p. 155–160, 2017.

SAGGIORO, E.M.; OLIVEIRA, A.S.; BUSS, D.F.; MAGALHÃES, D.P.; PAVESI, T.; JIMENÉZ, M.; MALDONADO, M.I.; FERREIRA, L.F.V.; MOREIRA, J.C. Photo decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. **Dyes and Pigments**, v.113 p. 571-580, 2015.

SANTOS, P.K.; FERNANDES, K.C.; FARIA, L.A. Descoloração e degradação do azo corante vermelho grlx-220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, n.8, p. 1315-1322, 2011.

SAROJ, S.; KUMAR, K.; PAREEK, N.; PRASAD, R.; SINGH, R.P. Biodegradation of azo dyes acid red 183, Direct blue 15 and Direct red 75 by the isolate *Penicillium oxalicum* SAR-3. **Chemosphere**, v.107, p. 240–248, 2014.

SATHIAN, S.; RAJASIMMAN, M.; RADHA, G.; SHANMUGAPRIYA, V.; KARTHIKEYAN, C. Performance of SBR for the treatment of textile dye wastewater: optimization and kinetic studies. **Alexandria Engineering Journal**, v.53, p. 417–426, 2014.

SEN, S.K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAYA, P.; RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**, n.30, p. 112-133, 2016.

SENTHILKUMAR, S.; PERUMALSAMY, M.; PRABHU, H.J. Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* on synthetic dye bath effluent containing Amido black 10B. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.18, p. 845–853, 2014.

SHABBIR, S.; FAHEEM, M.; ALI, N.; KERR, P.G.; WU, Y. Evaluating role of immobilized periphyton in bioremediation of azo dye amaranth. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 395-401, 2017.

SI, J.; YUAN, T.; CUI, B. Exploring strategies for adsorption of azo dye Congo Red using free and immobilized biomasses of *Trametes pubescens*. **Annals of Microbiology**, v. 65, p. 411-421, 2015.

SILVA, M.G.; ALMEIDA, D.G.; MIRANDA, R.C.M.; MACIEL, C.C.S.; GUSMÃO, N.B. Produção da enzima lignina peroxidase por fungos filamentosos utilizando óleo diesel como substrato. **Scientia Plena**, v. 7, n.10, 2011.

SILVA, K.M.L., ANDRADE, M.V., LIMA, P.C., WANDERLEY, C.R.P., MARINHO, G., RODRIGUES, K. Papel do cossubstrato na remoção de corante têxtil por *Aspergillus niger* AN400 inoculado em reator em bateladas sequenciais. In: Rodrigues, K.; Marinho, G. (Eds), **Fungos e águas residuárias industriais: nova tecnologia**, Recife:Imprima, p.137-153, 2012

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE FIAÇÃO E TECELAGEM EM GERAL NO ESTADO DO CEARÁ. Disponível em:  
<[http://www.sinditextilce.org.br/index.php?page=sindicato.html&menu=menu\\_sinditextil](http://www.sinditextilce.org.br/index.php?page=sindicato.html&menu=menu_sinditextil)>. Acesso em: 19 ago. 2018.

SINGH, S.; PAKSHIRAJAN, K.; DAVEREY, A. Enhanced decolourization of Direct Red-80 dye by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* employing sequential design of experiments. **Biodegradation** v.21, n.4, p. 501-511, 2010.

SOARES, I.C.C. **Estudo da influência de diferentes grupos funcionais em corantes têxteis na aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) para descoloração e remediação dos seus efluentes**. 90f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SOUSA, B.H.A.L. **Avaliação do potencial de *Jatropha curcas* na degradação de corantes têxteis**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Biotecnologia) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SU, F.H.; TABANAG, I.D.F.; WU, C.Y.; TSAI, S.L. Decorating outer membrane vesicles with organophosphorus hydrolase and cellulose binding domain for organophosphate pesticide degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 1-7, 2017.

TAWFIK, A.; ZAKI, D.; ZAHRAN, M. Degradation of reactive dyes wastewater supplemented with cationic polymer (Organo Pol.) in a down flow hanging sponge (DHS) system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.20, n.4, p. 2059–2065, 2014.

TEERAPATSAKUL, C.; PARRA, R.; KESHAVARZ, T.; CHITRADON, L. Repeated batch for dye degradation in an airlift bioreactor by laccase entrapped in copper alginate. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.120, p. 52-57, 2017.

THRASH, J.C.; COATES, J.D. Direct and indirect electrical stimulation of microbial metabolism. **Environmental Science and Technology**, v.42, n.11, p. 3921–3931, 2008.

TIAN, C.; TIAN, R.; ZHOU, Y.; CHEN, Q.; CHENG, H. Decolorization of indigo dye and indigo dye-containing textile effluent by *Ganoderma weberianum*. **African Journal of Microbiology Research**, v. 7, n.11, p. 941–947, 2013.

TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C.L. Fungos, algas, protozoários e helmintos. In: **Microbiologia**, 10 edição, p. 329-365, Porto Alegre, 2012.

TROMBINI, R.B. OBARA-DOI, S.M. Remoção de cor e análises físico-química de efluentes de indústrias têxteis tratados com *Ganoderma* spp. **Revista Fapciência**, v.9, p. 101-122, 2012.

ULSON, S.M.D.A.G.; BONILLA, K.A.S.; SOUZA, A.A.U. 2010. Removal of cod and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, n.1, p. 35–42, 2010.

VIKRANT, K.; GIRI, B.S.; RAZA, N.; ROY, K.; KIM, K.; RAI, B.N.; SINGH, R.S. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. **Bioresource Technology**, v. 253, p. 355–367, 2018.

WESENBERG, D.; KYRIAKIDES, I.; AGATHOS, S.N. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. **Biotechnology Advances**, v. 22, p. 161-187, 2003.

XIANG, X.; CHEN, X.; DAI, R.; LUO, Y.; MA, P.; NI, S.; MA, C. Anaerobic digestion of recalcitrant textile dyeing sludge with alternative pretreatment strategies. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 252–260, 2016.

ZHENG, F.; AN, Q.; MENG, G.; WU, X.; DAI, Y.; SI, J.; CUI, B. A novel laccase from white rot fungus *Trametes orientalis*: Purification, characterization, and application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 758–770, 2017.

ZAIED, M., CHUTET, E., PEULON, S., BELLAKHAL, N., DESMAZIERES, B., DACHRAOUI, M., CHAUSSE, A. Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited on to SnO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 107, p.42-51, 2011.

ZHONG, J.J. Recent advances in bioreactor engineering. **Korean Journal of Chemistry Engineering**, v. 27, n.4, p. 1035–1041, 2010.