



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA EM GESTÃO AMBIENTAL

**BIORREMEDIAÇÃO DE EFLUENTE TEXTIL POR *PHANEROCHAETE*
CHRYSOSPORIUM IMOBILIZADO EM REATOR OPERADO EM SEMI-
BATELADAS E EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

FORTALEZA

2017

ANDREZA DNARLA OLIVEIRA SANTOS

**BIORREMEDIAÇÃO DE EFLUENTE TEXTIL POR *PHANEROCHAETE*
CHRYSPORIUM IMOBILIZADO EM REATOR OPERADO EM SEMI-
BATELADAS E EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

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

Orientadora: Profa. Dra Kelly Rodrigues
Corientadora: Prof. Dra. Glória Maria Marinho
Silva

FORTALEZA

2017

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)

- S237b Santos, Andreza Dnarla Oliveira.
BIORREMEDIAÇÃO DE EFLUENTE TEXTIL POR PHANEROCHAETE CHRYSOSPORIUM
IMOBILIZADO EM REATOR OPERADO EM SEMI-BATELADAS E EM BATELADAS
SEQUENCIAIS / Andreza Dnarla Oliveira Santos. - 2018.
111 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa.
Coorientação: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva .
1. Micorremediação. 2. Índigo carmim. 3. Glicose. 4. Semi-bateladas. I. Título.

CDD 628

ANDREZA DNARLA OLIVEIRA SANTOS

**BIORREMEDIAÇÃO DE EFLUENTE TEXTIL POR *PHANEROCHAETE*
CHRYSOSPORIUM IMOBILIZADO EM REATOR OPERADO EM SEMI-
BATELADAS E EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

Documento submetido 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.

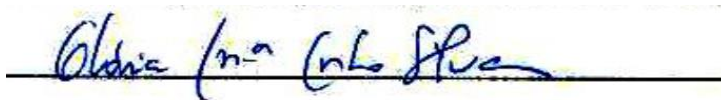
Aprovada em 26/06/2017.

BANCA EXAMINADORA



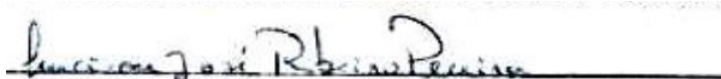
Profa. Dr Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa (Orientadora)

Instituto Federal do Ceará – IFCE



Profa. Titular Glória Maria Marinho Silva (orientadora)

Instituto Federal do Ceará – IFCE



Profa. Dr. Luciana José Ribeiro Pereira

Universidade do Minho –Pt



Prof. Dr. Marcus Vinícius Andrade

Faculdade Terra Nordeste- FATENE

À Annara,

Carmelinda e Raimunda,

as mulheres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, que sempre batalhou pela minha formação e da minha irmã. Obrigada por me apoiar nos estudos segurando às pontas, dando-me a oportunidade de ser uma estudante profissional.

À minha Annara, metade irmã, metade mãe, por me apresentar o curso de Gestão Ambiental do IFCE, pelo apoio, carinho e dedicação. A Dona Carmelinda, minha avó, a sua existência, que foi e ainda é fonte de inspiração.

À Profa Kelly, pela amizade e maternidade. Sem o seu apoio nada disso seria possível. Desde graduação me orienta a ser uma pessoa melhor, a acreditar nos meus sonhos e a buscá-los com toda força. Obrigada por tudo.

Às famílias Fernandes e Fontenele, especialmente ao Renato, pelo acolhimento, pelo amor e por tantos momentos de alegria e confraternização. A convivência com vocês resignificou o meu conceito de família. Obrigada também, pelo apoio e pela torcida! Vocês são lindos, tenho todos no meu coração.

Aos amigos da Gestão Ambiental e atuais colegas de mestrado, Alana, Sandra e Itálo. Obrigada por todos os momentos de felicidade e aprendizados compartilhados e, pelo apoio nos percalços do caminho.

Aos colegas do LATAM, pelo aprendizado e pelos os momentos de crescimento que tive com vocês! Muita gratidão ao “papi” Helison por me apresentar o LATAM no meu trote e, meses depois me indicar a vaga de voluntária para o Projeto Índigo *in natura*. Um agradecimento especial aos meninos, Cleber, Gabriel, Igor. Obrigada por tocarem o barco enquanto precisei me ausentar. Não tenho palavras para expressar o tamanho da minha gratidão, vocês são demais. Orgulho-me de ser LATAM.

Ao grande amigo que me apresentou a existência e a possibilidade do Mestrado, Cristofthe. Obrigada por me incentivar, acreditar e torcer pelos meus sonhos. O seu carinho transforma o mundo.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado. A Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, pela realização da microscopia eletrônica, especialmente a Rosinha.

E a Deus, sobre todas as coisas. Pela o dom da vida, pelo o que veio e pelo o que virá.

RESUMO

A indústria têxtil é possuidora de potencial poluidor cujos impactos vão desde a atenuação da fotossíntese algal, depleção do oxigênio em corpos hídricos, podendo causar até a morte da biota local. Assim, dentro deste contexto, este trabalho objetivou estudar o tratamento de efluente sintético têxtil, contendo índigo carmim (20 mg/L) por *Phanerochaete chrysosporium* em reator operado em ciclos sequenciais, em semi-bateladas e bateladas, com adição de glicose como cossubstrato, ao longo de 3 etapas operacionais. Na primeira etapa, com operação em semi-bateladas, a glicose (1 g/L) foi adicionada no início do processo, e após 24 horas de tempo reacional, na concentração de 0,5 g/L. Nessa condição foram obtidas remoções médias de corante de $84\pm 10\%$; para demanda química de oxigênio, de $79\pm 14\%$ e eficiência de remoção dos compostos nitrogenados de $87\pm 11\%$, $81\pm 11\%$, e $92\pm 9\%$, para amônia, nitrito e nitrato, respectivamente. Na segunda etapa, operou-se o reator em bateladas sequenciais simples (48 horas), com a adição de glicose (1 g/L) apenas no início do processo, a média de remoção do corante foi inferior, de $30\pm 26\%$, assim como a de demanda química de oxigênio ($67\pm 8\%$) e a eficiência de remoção dos compostos nitrogenados, de $50\pm 2\%$ para amônia, de $28\pm 30\%$ para o nitrito, de $64\pm 24\%$ para nitrato. Na terceira etapa, o reator voltou a ser operado em semi-batelada, com adição de 1 g/L de glicose, no início dos ciclos operacionais, e 0,25 g/L, após 24 horas de reação. Nessa etapa foi registrada remoção média de corante de $75\pm 17\%$ e de demanda química de oxigênio, de $74\pm 7\%$. Quanto aos compostos nitrogenados, as remoções médias foram de $57\pm 16\%$, $56\pm 28\%$ e $35\pm 20\%$, para amônia, nitrito e nitrato, respectivamente. Em todas as etapas, após a passagem pelo tratamento, os valores do potencial hidrogeniônico mantiveram-se na faixa ácida (2,57 a 3,10). A microscopia revelou contaminação bacteriana, contudo, a comunidade fúngica foi predominante em todas as três etapas do estudo. Quanto à qualidade final do efluente para lançamento segundo as Resoluções 430 do CONAMA e 02 do COEMA, observou-se o atendimento do padrão para corante (1 e 3 etapa) e amônia (1 e 2 etapa). Constatou-se que o *Phanerochaete chrysosporium* foi eficiente na remoção do corante índigo carmim, demanda química de oxigênio e compostos nitrogenados, especialmente na primeira fase do estudo, quando o reator foi operado em semi-batelada, tornando-se a etapa mais promissora do estudo.

PALAVRAS CHAVES: Micorremediação. Índigo carmim. Glicose. Semi-bateladas

ABSTRACT

Aware of the potential pollution caused by the textile industry and its impacts, including from the attenuation of algal photosynthesis, depletion of oxygen in water bodies, and may even cause death of the local biota, the present work aimed to study the treatment of synthetic effluent of the textile industry containing the indigo carmine dye (20 mg/L) by *Phanerochaete chrysosporium* in a reactor operated sequential in semi-batch and batch, with addition of glucose as cos substrate, along three operational stages. In the first stage, with semi-batch operation, glucose was added at a concentration of 1 g/L at the beginning of the process and at 0,5 g/L, after 24 hours of reaction time. In this condition, it was obtained average dye removal of $84 \pm 10\%$, average removal of chemical oxygen demand of $93 \pm 5\%$ and removal efficiency of nitrogen compounds of $87 \pm 11\%$, $81 \pm 11\%$, and $91 \pm 9\%$, for ammonia nitrite and nitrate, respectively. In the second stage, the reactor was operated in simple sequential batch, with glucose addition (1g/L) only at the beginning of the process, it was observed dye removal in $30 \pm 26\%$, COD removal was $68 \pm 7\%$ and the removal efficiency of the nitrogen compounds was $50 \pm 2\%$ for ammonia, $28 \pm 30\%$ for nitrite, and $64 \pm 23\%$ for nitrate. In the third stage, the reactor was again operated in semi-batch. 1g/L of glucose was added at the beginning of the operating cycles and 0,25 g/L after 24 hours of reaction. In this stage, an average dye removal of $75 \pm 17\%$ and chemical oxygen demand of $88 \pm 3\%$ was recorded. In relation to the nitrogen compounds, the averages of removal were $56 \pm 16\%$, $56 \pm 28\%$ and $35 \pm 20\%$, for ammonia, nitrite and nitrate, respectively. In all stages the values of the pH remained in the acid band after treatment. The results of the microscopy showed bacterial contamination; however, the fungal community predominated in all three stages of the study. Regarding the final quality of the effluent for launching, it was observed the standard for dye (1 and 3 stage) and ammonia (1 and 2 stage). Thus, it was noticed that *Phanerochaete chrysosporium* was efficient in the removal of the indigo carmine dye, chemical oxygen demand and nitrogen compounds, especially in the first phase of the study, when the reactor was operated in semi-batch; however, making it the most promising stage of the study.

KEY WORDS: Micorremediation. Índigo carmine. Glucose. Semi-Bacth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organograma dos impactos ambientais oriundos da atividade têxtil	18
Figura 2 - Tratamento convencional empregado nos efluentes de lavanderia	21
Figura 3 - Tratamento convencional empregado nas etapas de beneficiamento e tingimento.....	21
Figura 4 - Fluxograma das atividades desenvolvidas durante o período experimental..	34
Figura 5 - Imagem da estrutura química do corante índigo carmim.	34
Figura 6 - Reator inoculado com <i>P. chrysosporium</i> em operação.	38
Figura 7 - Remoção do corante Índigo Carmim ao longo dos ciclos operacionais – 1ª Etapa.....	44
Figura 8 - Valores percentuais de remoção de corante em 24 horas e 48 horas – 1ª Etapa	47
Figura 9 - Varredura referente à Entrada (TR ₀) e a Saída (TRF) do ciclo do efluente no sexto ciclo operacional - 1ª Etapa.....	48
Figura 10 - Imagens de amostras coletadas durante o tratamento biológico com <i>P. chrysosporium</i> , (A) amostra clarificada após o tratamento e (B) amostras de ciclos operacionais antes e depois do tratamento – 1ª Etapa	49
Figura 11 - Decaimento da concentração de glicose ao longo dos ciclos operacionais – 1ª Etapa	50
Figura 12 - Decaimente de matéria orgânica na forma de DQO filtrada ao longo dos ciclos operacionais da 1ª Etapa.....	51
Figura 13 - Quantificação da glicose, em termos de DQO – 1ª Etapa	52
Figura 14 - Varredura do ciclo 11 em TR ₀ (--) e após 24 horas de operação no TR' (--) na 1ª Etapa	54
Figura 15 - Rota da oxidação do corante índigo carmim a isatin	55
Figura 16 - Valores de pH ao longo dos ciclos operacionais do reator com biomassa imobilizada de <i>Phanerochaete chrysosporium</i> operado em semi-bateladas – 1ª Etapa..	57
Figura 17 - Remoção de amônia ao longo dos ciclos operacionais estudados em 48 horas- 1ª Etapa	61
Figura 18 - Remoção de Nitrato ao longo dos ciclos operacionais estudados em 48 horas- 1ª Etapa	62

Figura 19 - Remoção de nitrito ao longo dos ciclos operacionais estudados em 48 horas- 1ª Etapa.....	62
Figura 20 - Imagens dos micro-organismos imobilizados em espuma de poliuretano - 1ª Etapa.....	64
Figura 21 - Remoção de corante Índigo carmim ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas- 2ª Etapa.....	68
Figura 22 - Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, ao longo dos ciclos operacionais - 2ª Etapa	71
Figura 23 – Valores de pH ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas- 2ª Etapa.....	72
Figura 24 - Remoção das parcelas nitrogenadas no reator biológico – 2ª Etapa.....	74
Figura 25 - Imagens dos micro-organismos imobilizados em espuma de poliuretano – 2ª Etapa	79
Figura 26 - Concentrações do corante índigo carmim ao longo dos ciclos operacionais em TR ₀ , TR', TR'' e TRF - 3ª Etapa	81
Figura 27 – Remoção de corante ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas (TRF) e suas respectivas eficiências na 3ª Etapa	83
Figura 28 - Amostras referentes ao TR ₀ , TR' e TRF do reator em semi-bateladas- 3ª Etapa	84
Figura 29- Varredura espectral do ciclo 6 da 3ª Etapa, com comportamento das bandas relativas à estrutura aromática do corante, do início ao final do ciclo operacional (a), com foco no grupo cromóforo (b) e detalhadamente quanto ao início e com 24 horas de reação(c).	84
Figura 30 - Concentração de matéria orgânica em termos de DQO ao longo dos ciclos operacionais – 3ª Etapa.....	86
Figura 31 – Concentração de glicose no reator biológico ao longo dos ciclos operacionais – 3ª Etapa.....	88
Figura 32 - Valores do potencial hidrogeniônico ao longo dos ciclos operacionais do reator biológico – 3ª Etapa.....	89
Figura 33 - Concentração das parcelas nitrogenadas amônia (a), nitrito (b) e nitrato (c) ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas – 3ª Etapa.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ficha técnica do setor têxtil no ano de 2015	16
Tabela 2 - Corantes têxteis e suas principais características	22
Tabela 3 - Quadro resumo dos processos convencionais de tratamento de efluente industrial.	23
Tabela 4 - Composição do meio de crescimento para o <i>Phanerochaete cryosporium</i> . 36	
Tabela 5 - Parâmetros monitorados durante os ciclos operacionais e seus respectivos métodos de determinação.	39
Tabela 6 - Resultados do monitoramento durante os 12 ciclos estudados na 1ª Etapa de operação do reator, em semi-bateladas.....	43
Tabela 7 - Valores dos parâmetros obtidos e padrões de lançamento direto de efluentes não sanitários em corpos hídricos - 1ª Etapa	65
Tabela 8 - Valores médios obtidos durante a operação do reator em batelada sequencial- 2ª Etapa.....	67
Tabela 9 - Valores médios dos parâmetros obtidos e padrões de lançamento direto de efluentes não sanitários em corpos hídricos – 2ª Etapa	76
Tabela 10 – Valores médios e desvios padrão dos parâmetros da terceira fase de operação do estudo	80
Tabela 11 – Valores médios dos parâmetros obtidos e padrões de lançamento de efluentes não sanitários – 3ª Etapa	93
Tabela 12 - Mecanismos de remoção de massa de corante no reator biológico nas etapas de operação estudadas	94

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral.....	14
2.2. Objetivos específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Industrial Têxtil no Brasil.....	15
3.1.2. <i>Aspectos e Impactos ambientais</i>	17
3.2. Tratamentos dos efluentes têxteis	23
3.2.1. <i>Tratamentos Convencionais</i>	23
3.2.2. <i>Micorremediação</i>	24
3.2.4. <i>Influência do cossubstrato.....</i>	28
3.3. Legislação ambiental - Regulamentações ambientais para o descarte	30
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. Cultivo do micro-organismo e produção de esporos	35
4.2. Imobilização do <i>Phanerochaete chrysosporium</i>.....	35
4.4. Operação do reator biológico	37
4.5. Monitoramento	38
4.6. Microbiologia do reator	39
4.7. Análise dos subprodutos da degradação via Espectrofotometria UV-Vis.....	40
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6. CONCLUSÕES.....	99
7. REFERÊNCIAS	101

1.INTRODUÇÃO

A manutenção da qualidade das águas naturais tornou-se um dos maiores desafios ambientais para o mundo contemporâneo, em decorrência do processo intenso de industrialização, resultando na disposição de diversas substâncias potencialmente tóxicas e uma série de subprodutos nocivos ao meio ambiente, de modo que um dos principais responsáveis pela contaminação e pelo impacto ambiental é o destino inadequado dos rejeitos industriais (MELO et al., 2014).

Nesse sentido, o segmento da indústria têxtil, precursor da industrialização no País, possui grande potencial poluidor, uma vez que, durante sua produção específica, há emissão de gases, resíduos sólidos, ruídos, odores e grandes quantidades de efluentes líquidos ricos em corantes sintéticos (KUNZ et al., 2002), além de concentrações elevadas de surfactantes e aditivos que, na maioria das vezes, são moléculas complexas, bem como a presença de sólidos totais, dentre os quais a maior fração é de sólidos dissolvidos (BAÊTA, 2012).

A contaminação de corpos hídricos por esses despejos afeta não só a estética, como também a transparência e o regime de solubilidade dos gases do meio, o que pode ser tóxico para a flora e a fauna aquática. Além disso, os corantes possuem elevada solubilidade em água e degradabilidade baixa (KHELIFI et al., 2008). Diante desse cenário, a gestão correta com o de tratamento dos efluentes líquidos e sua disposição adequada é um dos principais aspectos a ser considerado na contenção de impactos ambientais desse setor.

Diversas técnicas são empregadas a fim de se promover a descoloração de efluentes têxteis, porém, tradicionalmente, esses rejeitos são tratados por métodos físico-químicos (BAÊTA, 2012), como os processos de coagulação química e/ou flotação para remoção de sólidos particulados, citando-se ainda o uso de carvão ativado para a remoção de matéria orgânica dissolvida e cor. Contudo, tratam-se de processos não destrutivos, cuja disposição final da fase sólida se configura como problema (KUNZ et al., 2002).

Por outro lado, processos destrutivos, como é o caso dos biológicos, podem não apenas proporcionar a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, como os corantes, mas também serem mais eficientes e viáveis economicamente. A aplicação de fungos filamentosos na biorremediação de corantes tem sido amplamente estudada,

conforme relatado em Sen et al., (2016), Ortiz et al., (2015), Dios et al., (2013), Daâsi et al., (2013), Aghaie-Khouzani et al., (2012), Ghasemi et al.,(2010), Kaushik e Malik (2009), Novotný et al., (2004) e Wesenberg, Kyriakides e Agathos (2003). Estes organismos possuem diversas características que os tornam degradadores potenciais para a mineralização de poluentes variados, tanto por estarem presentes de forma abundante no meio ambiente, como devido à sua capacidade de amoldar seu metabolismo à distintas fontes de carbono e nitrogênio (SOLÍS et al., 2012).

Dentre os fungos de podridão branca, o *Phanerochaete chrysosporium* ocupa lugar de destaque pela produção de enzimas ligninolíticas e por seu crescimento rápido. (SHARARI, 2013). Contudo, para se alcançar um sistema estável e eficiente, é de suma importância controlar os parâmetros operacionais que afetam o desempenho dos biorreatores, como pH, agitação, aeração, temperatura, configurações do reator, adição de fontes primária de carbono, macronutrientes e micronutrientes (RODRIGUES, 2012).

Nesse sentido, a presença da fonte de carbono de fácil assimilação ou cossustrato no meio é importante para a eficiência do processo, uma vez que este interfere e influencia diretamente o metabolismo dos fungos. O cossustrato, além de fornecer energia para atividade metabólica, pode funcionar como indutor enzimático (MODA et al., 2005; MACIEL, 2006).

Em virtude da necessidade de se encontrar formas para remediar os efluentes têxteis, este trabalho objetivou o uso de reator fúngico com na presença do cossustrato no meio, no caso a glicose. O reator foi operado em duas condições: em semi-batelada (primeira e terceira etapa) e em batelada sequencial (segunda etapa).

Desta forma, a partir das três condições de operação propostas no estudo, procurou-se estabelecer em qual condição operacional ocorre o melhor desempenho do reator fúngico, potencializando a degradação do corante da água residuária sintética.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o uso de reatores operado em semi-bateladas e em bateladas no tratamento de água residuária sintética têxtil por *Phanerochaete chrysosporium*.

2.2. Objetivos específicos

- Conferir a influência de cossustrato (glicose) adicionado ao meio, quando da operação do reator em regime de semi-bateladas e em bateladas sobre a remoção de corante da água residuária sintética e da formação de subprodutos;
- Verificar a influência da adição de glicose no meio ao longo do ciclo de operação sobre a eficiência de remoção de Demanda Química de Oxigênio;
- Conferir a influência da adição de glicose no meio sobre a eficiência de remoção das frações nitrogenadas (amônia, nitrito e nitrato);
- Determinar adsorção do corante no suporte e no biofilme formado sobre a remoção total de índigo no reator;
- Quantificar população microbiana predominante no reator mediante contagem do número de colônias fúngicas e bacterianas presentes no biofilme;
- Enquadrar os resultados obtidos para o efluente final produzido pelo reator tanto na operação semi-bateladas como em bateladas nas legislações vigentes;
- Verificar a adesão microbiana ao no meio suporte por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas informações da literatura que reforçam a importância do tema estudado. Bem como, a problemática ambiental envolvida no processamento têxtil, com seus aspectos e impactos ambientais, tratamentos convencionais, o tratamento alternativo com fungos e os processos envolvidos na micorremediação e os aspectos legais relacionados ao descarte de efluentes líquidos.

3.1. Industrial Têxtil no Brasil

Desde a descoberta do Brasil, sua história está relacionada à produção de corantes, influenciando até mesmo a escolha de seu nome, derivado da madeira do "Pau-Brasil", fonte natural de corante avermelhado. Durante grande parte do século XIX, o Brasil também foi fonte principal do índigo natural, extraído da planta *Indigofera tinctoria* (FALZONI, 1995).

De acordo com Fugita e Jorente (2015), no período colonial, havia lucrativa cultura algodoeira e diversas manufaturas têxteis que iniciavam processo de industrialização. Todavia, tal processo não era de interesse da Coroa Portuguesa, que controlava totalmente o mercado brasileiro. Tão somente no final do século XIX, a indústria têxtil viria a se desenvolver no país, com diversas inaugurações de fábricas no período de 1830 a 1884 no Nordeste brasileiro, sendo a Bahia o mais importante centro industrial (1860).

No século XX, o Brasil passou de País importador para exportador de algodão, contudo, com o início da Primeira Grande Guerra (1914), houve desaceleração no desenvolvimento da indústria têxtil, com o fechamento de fábricas e redução de horas de trabalho, as quais foram sustentadas pelo mercado interno. Na Segunda Grande Guerra, com os países envolvidos dedicando-se à produção bélica, o Brasil utilizou-se desta oportunidade aumentando sua exportação de algodão em 15 vezes e tornando-se, neste período, o segundo maior produtor têxtil mundial, sendo que, a década de 80 trouxe o final do ciclo de expansão econômica vivido até os anos 70. O cenário brasileiro expunha dúvidas e dificuldades com a alta de desempregos, queda de renda, escalada de preços e a estagnação da economia (FUGITA e JORENTE, 2015).

Em 1990, com a abertura geral da economia, novos desafios foram lançados para toda a indústria do país. Era necessário ter como referência não mais o mercado interno, mas o comércio global. Em 2011, o Brasil apresentava a 8ª posição entre os maiores

produtores de têxteis e a 7ª posição para a produção de artigos confeccionados. (FUGITA E JORENTE, 2015).

De acordo com Bastian (2009), o setor têxtil brasileiro investe uma média de US\$ 1 bilhão por ano para manter seus parques sempre atualizados, com tecnologia de ponta. O setor paulista sozinho apresentou um crescimento em torno de 5% no faturamento em 2007, saltando de US\$ 12,5 bilhões em 2006 para US\$ 13,1 bilhões. Segundo o autor, este fato está relacionado à estratégia para se esquivar da concorrência dos asiáticos, onde a maior parte das empresas passou a investir em produtos com maior valor agregado, portanto mais caros, tanto para exportar quanto para o mercado doméstico. Na Tabela 1, são apresentados os dados registrados pelo setor têxtil no ano de 2015.

Tabela 1 - Ficha técnica do setor têxtil no ano de 2015

Faturamento	US\$ 53,6 bilhões.
Balança comercial	US\$ 4,8 bilhões negativos, contra US\$ 5,9 bilhões negativos em 2014.
Exportações	US\$ 2,38 bilhões, contra US\$ 1,18 bilhão em 2014.
Importações	US\$ 5,93 bilhões, contra US\$ 7,08 bilhões em 2014.
Empregos	1,5 milhão de empregados diretos.
Investimentos	US\$ 869 milhões, contra US\$ 1.091 milhão em 2014.

Fonte: Autora (2017).

Segundo a ABIT (2015), o setor têxtil é o 2º maior empregador da indústria de transformação no Brasil, ficando atrás apenas do setor de alimentos e de bebidas. É possuidor de 1,5 milhão de empregados diretos e 8 milhões de indiretos e, dos quais 75% são de mão de obra feminina. Dessa forma, a indústria têxtil representa 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação no Brasil.

Segundo o sindicato das indústrias têxteis do Ceará, no Estado, a indústria têxtil é um setor prioritário, sendo o terceiro pólo têxtil do Brasil, possuindo um dos parques tecnológicos mais modernos do país. De modo que, esse segmento contribui tanto para a geração de empregos, como para atrair investimento para o Estado, alavancar pequenas e médias empresas no seu entorno e possibilitar o aumento das exportações.

Dessa forma, a indústria têxtil representa um grande segmento industrial para o país e, principalmente, para o Ceará, gerando emprego e renda. Significando não só crescimento econômico, mas reflete também uma série de investimentos de iniciativa pública e privada.

Por lado, apesar dos benefícios econômicos e sociais desse segmento, devido à grande quantidade de produtos químicos utilizados durante o seu processamento e ao volume de água requerida para o desenvolvimento de sua atividade, a indústria têxtil produz grandes volumes de um efluente complexo e extremamente colorido, apresentando-se como atividade potencialmente poluidora. Dessa forma, é imperativo que esses efluentes possuam um tratamento adequado a fim de que não poluam o meio ambiente através das externalidades negativas desse segmento.

3.1.2. Aspectos e Impactos ambientais

Com a implementação de normas e leis ambientais mais restritivas e o surgimento de mercados mais competitivos, as empresas são obrigadas a ser tornar mais eficientes sob os pontos de vista produtivo e ambiental. Com isso, a ampliação da produção industrial deve estar atrelada a um menor gasto de insumos e de geração de poluentes. Outro fator que coopera com a redução dos impactos ambientais a partir da atividade industrial é o mercado internacional, uma vez que este exige o atendimento a padrões e normas que estão além das obrigações ambientais legais, como a ISO14001. (BASTIAN, 2009).

Diante dessa realidade, cada vez mais as indústrias almejam adequação aos padrões ambientais exigidos por lei e pelo mercado. Dessa forma, as questões que envolvem o meio ambiente e os recursos naturais são visualizadas não como um desafio, mas sim como uma oportunidade justa de crescimento, a fim de que consigam permanecer no mercado (TINIOLLO; ZANCAN; WÜST, 2015).

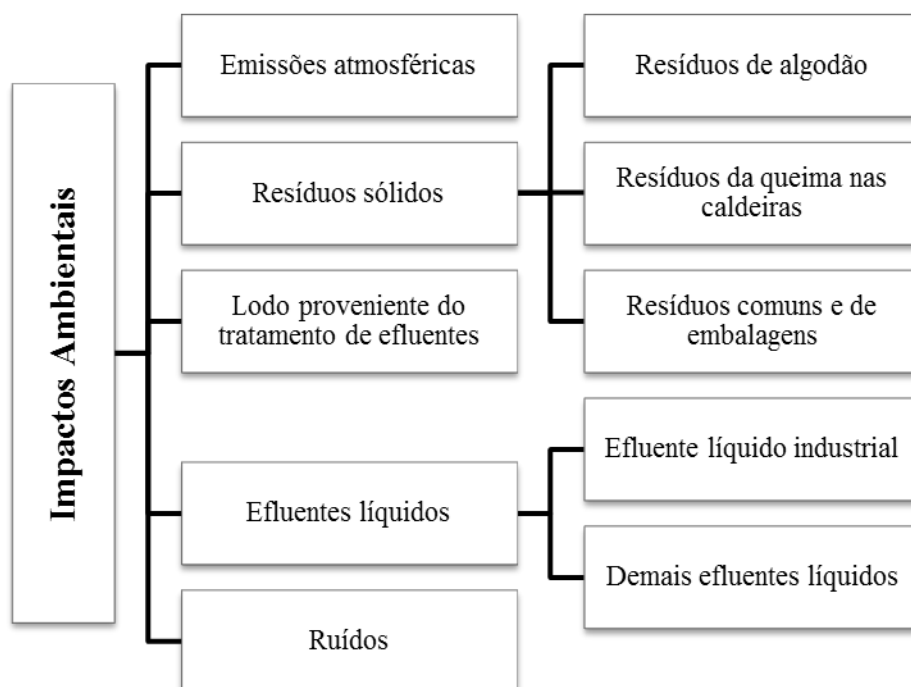
É possível verificar que muitos são os resíduos e impactos causados diretamente ao meio ambiente em todas as fases de produção têxtil, como fiação, tecelagem, beneficiamento e confecção de vestuário. Assim, este setor busca mobilizar ações para tornar mínimo os riscos e impactos gerados desde o plantio e adubação até a produção propriamente dita (SANTOS; FERNANDES, 2012).

As indústrias têxteis têm contribuído vastamente para a contaminação ambiental, devido à grande produção de resíduos com baixos níveis de degradação, dentre eles os

corantes provenientes das etapas de tingimento, sendo descartados efluentes com intensa coloração (ALMEIDA et al., 2012).

De acordo com a Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM), durante todas as etapas de produção do setor têxtil são gerados subprodutos ambientais, resíduos que são inerentes ao processo industrial. Esses subprodutos são, em sua maioria, os efluentes líquidos industriais, resíduos sólidos e as emissões atmosféricas, que sem o devido controle e mitigação, possuem potencial de geração de impactos ambientais associados à atividade. Na Figura 1, os principais impactos do segmento têxtil são apresentados.

Figura 1 - Organograma dos impactos ambientais oriundos da atividade têxtil



Fonte: Autora (2017).

Em relação à poluição atmosférica, tem-se que as caldeiras utilizadas na produção de vapor juntamente com os diversos produtos químicos (solventes orgânicos) utilizados durante o processo produtivo são os responsáveis pelas emissões atmosféricas das indústrias têxteis. Contudo, comparando esses dois agentes, o principal responsável pelas emissões atmosféricas são as caldeiras. As emissões geradas estão diretamente arroladas com a natureza do combustível queimado, de modo que, dependendo do combustível utilizado na caldeira pode ser liberados gases e/ou material particulado desse processo. Dentre os combustíveis mais utilizados por este setor, a lenha é o mais

empregado, acompanhado do óleo BPF. Deste modo, ocorrem modificações para o provimento das caldeiras, com o emprego de biomassa, gás GLP ou óleo xisto (FIEMG e FEAM, 2012).

O material particulado ou “fuligem” pode causar danos à saúde dos funcionários e aos moradores do entorno das fábricas. Os óxidos de nitrogênio sob a ação de luz solar se transformam em NO₂, que tem papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio. Quando a lenha é utilizada como combustível faz-se necessário o uso de equipamentos de controle de emissões como ciclones e filtros, ou ainda o catafuligem (FIEMG e FEAM, 2012).

No que se refere a geração do resíduos sólidos, ao longo de todo o processo produtivo têxtil são diversas operações que os produzem, desde o descaroçamento do algodão até restos de fios e tecido. O volume de resíduos sólidos produzidos nas indústrias têxteis se modifica tanto com relação ao tipo, tamanho, natureza e eficiência dos equipamentos utilizados, quanto com relação à existência e eficácia dos sistemas de tratamento de efluente e de controle de emissões atmosféricas (FIEMG e FEAM, 2012).

✓ EFLUENTES LÍQUIDOS

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos devido à alta demanda requerida para as etapas de seu processamento. De acordo com Leão et al. (2002), existe o consumo de 150 litros de água para a produção de 1kg de tecido, sendo que, desse volume 88% descartado como efluente líquido. Dessa forma, os efluentes líquidos configuram-se como o principal aspecto ambiental impactante do setor.

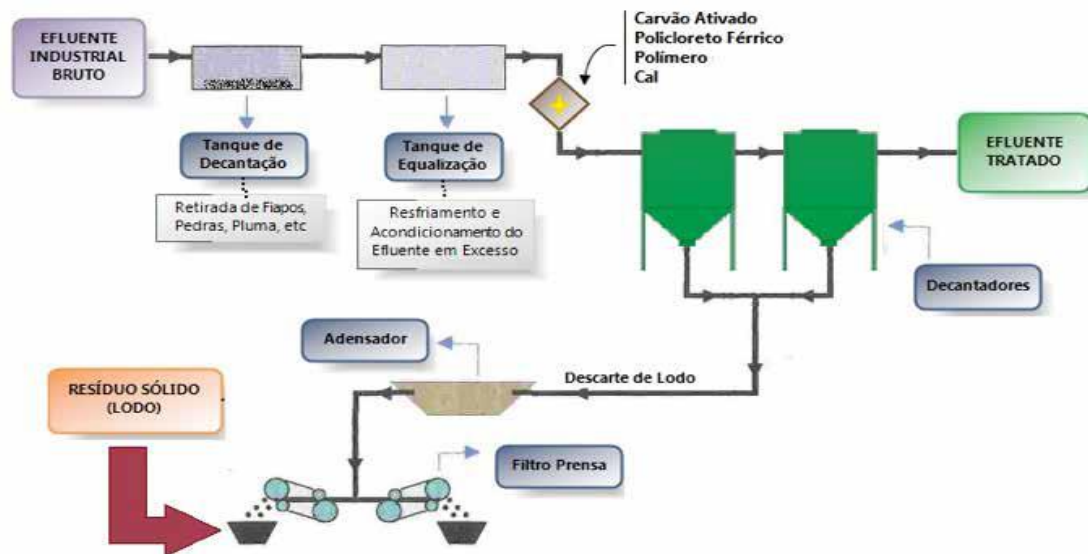
A contaminação de corpos hídricos por esses despejos afeta não só a estética do meio aquático, segundo Bankole et al., (2017), a absorção da luz e as condições ideais de circulação de oxigênio no meio aquático são alteradas pela contaminação de efluentes têxteis, de modo que atinge drasticamente os processos fotossintéticos e outros processos fisiológicos de plantas, diatomáceas e algas. Dessa forma, a gestão correta com o de tratamento dos efluentes líquidos apropriado seguidos de disposição adequada é um aspectos de grande relevância a ser considerado na contenção de impactos ambientais desse segmento industrial.

Segundo FIEMG e FEAM (2012), a natureza de cada efluente resulta da tecnologia e dos processos indústrias empregados, como também do tipo de fibra e dos produtos químicos utilizados. A grande demanda de água advém das operações de

lavagem e beneficiamento dos fios e dos tecidos. Além disso, por possuir uma composição complexa e rica em corantes que acabam se fixando totalmente no substrato têxtil, esses efluentes podem causar sérios danos ao meio ambiente se não tratados corretamente.

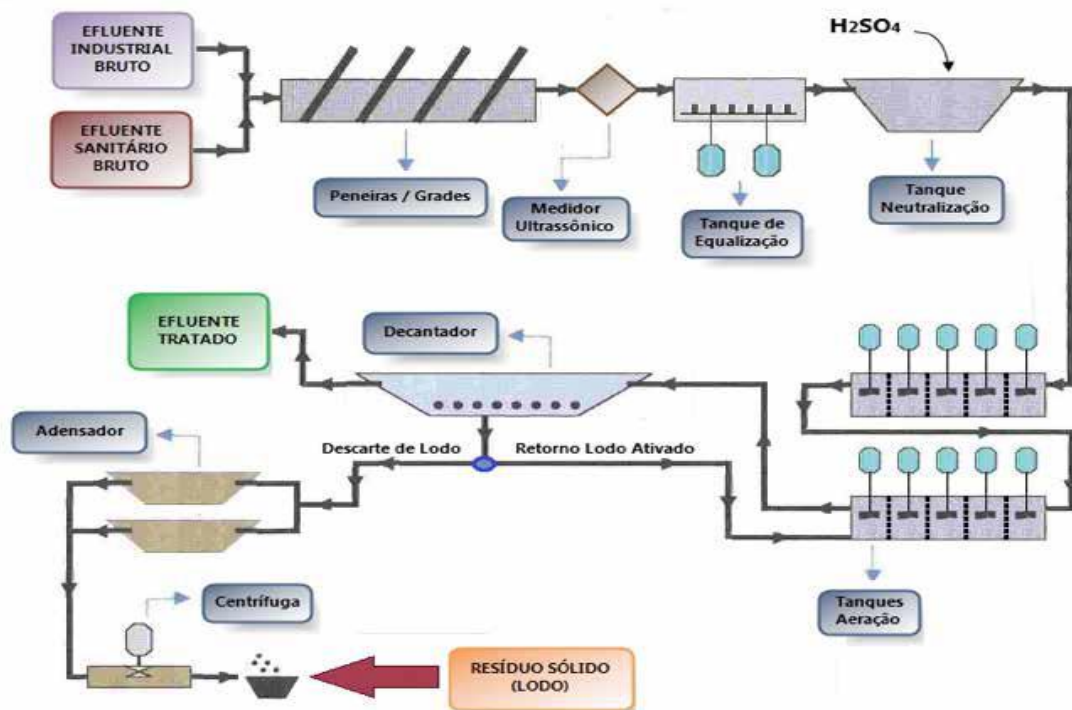
O sistema de tratamento empregado nas estações de tratamento de efluentes dependerá da atividade desenvolvida no empreendimento, de modo geral, os efluentes oriundos da lavanderia são tratados conforme apresentado na Figura 2 e os efluentes oriundos dos processos de beneficiamento e tingimento são tratados como mostrado na Figura 3.

Figura 2 - Tratamento convencional empregado nos efluentes de lavanderia



Fonte: FEIMG E FEAM (2012).

Figura 3 - Tratamento convencional empregado nas etapas de beneficiamento e tingimento



F

Os principais tipos de corante utilizados pelas indústrias têxteis juntamente com suas principais características são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Corantes têxteis e suas principais características

CORANTES	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	SUBSTRATO	CROMÓFORO
Ácidos	A fixação às fibras é atribuída, em parte, à ligação entre grupos aniônicos e catiônicos das fibras.	<i>Nylon</i> ”, seda, lã, acrílicos modificados, papel, couro, alimentos e produtos cosméticos.	Azo , azina, xanteno, antraquinona, nitro nitroso, trifenilmetilênico.
Básicos	São compostos catiônicos utilizados para o tingimento de fibras que contém grupos ácidos.	Fibras sintéticas, papel e “ <i>nylon</i> ” modificado.	Triarilmetano e antraquinona, azo e diarilmetano.
Diretos	Solúveis em água. Maior resistência à luz que corantes reativos.	Celulose, viscose, algodão, ouro, papel, “ <i>nylon</i> ” e “ <i>rayon</i> ”.	Azo, ftalocianina e oxazina.
Dispersos	Insolúveis em água. Aplicados por suspensão coloidal ou dispersão aquosa.	<i>Nylon</i> ”, poliéster, acetato.	Azo, nitro, antraquinona.
Enxofre	Insolúveis em água. Necessitam de serem reduzidos a uma forma solúvel, passando a ter afinidade com as fibras. São resistentes à luz e à lavagem.	Limitações no uso com fibras de poliamida, seda, couro, papel e madeira Algodão e “ <i>rayon</i> ”..	Azo
Mordentes	Os corantes mordentes são usados em uma combinação com sais de íons metálicos.	Lã, couro, seda e fibras de celulose modificadas.	Azo, oxazina e triarilmetano.
Pigmentos	São compostos insolúveis, não iônicos ou são sais insolúveis que retêm a sua estrutura cristalina ao longo da sua aplicação.	Tintas, plásticos e têxteis.	Ftalocianina de complexos metálicos e azo.
Reativos	São solúveis em água. Possuem grupos reativos capazes de formar ligação covalente entre um átomo de carbono da molécula do corante.	<i>Nylon</i> ”, algodão, seda e lã.	Azo (incluindo os prémetalizados), antraquinona, ftalocianina.
Solventes	Insolúveis em água. Não possuem polaridade ou são pouco polares. Estes corantes dissolvem o substrato ao qual se ligam.	Plástico, óleos, tintas, cêra gasolina e lubrificantes.	Azo, antraquinona, ftalocianina e triarilmetano.
À Tina Ou À Cuba	Praticamente insolúveis em água. Na forma leuco, torna-se solúvel em água.	Linho, algodão e “ <i>rayon</i> ”, viscose, lã e fibras de celulose.	Indigo e antraquinona.

Fonte: Ottoni (2012)

3.2. Tratamento dos efluentes têxteis

3.2.1. Tratamentos Convencionais

Os processos empregados ao tratamento de efluentes industriais tem por objetivo a transformação das espécies químicas, responsáveis pela poluição ambiental, em formas menos agressivas que não ofereçam riscos ao meio ambiente. De modo geral, procuram-se reduzir os principais parâmetros ambientais como a cor, a carga orgânica e a toxicidade, de maneira a alcançar os padrões de qualidade estabelecidos pelos órgãos de controle (BRITO et al., 2004). Na Tabela 3 são apresentados resumidamente os processos convencionais de tratamento de efluentes dividido por níveis de tratamento.

Tabela 3 - Quadro resumo dos processos convencionais de tratamento de efluente industrial.

Níveis de tratamento	Tipo de processo	Operação Unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/sedimentação
Secundário	Biológico	Lodos ativados Filtros biológicos Lagoas de estabilização
	Físico-químico	Carvão ativado
Terciário	Químico	Coagulação/Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação (carvão ativado) Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osmose reversa Evaporação

Fonte: Adaptado de Peres e Abraão (1997).

Segundo Kunz et al.,(2002), as técnicas que envolvem processos de coagulação, seguidos por flotação ou sedimentação exibem elevada eficiência na remoção de material particulado. Contudo, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos

apresenta-se deficiente. Além disso, o método físico-químico é um dos processos mais dispendiosos, produz muito resíduo, apresenta baixa eficiência e correspondem a processos não destrutivos (RAJU et al., 2007).

Diante disso, são buscadas técnicas que de fato degradem os poluentes químicos, assim, dentro do contexto dos processos destrutivos, o tratamento biológico ocupa local de destaque, sendo o processo de lodos ativados o mais representativo (KUNZ et al., 2002). De acordo com Beltrame (2000), os lodos ativados são massas ativas de micro-organismos (sólidos sedimentáveis) formados pela aeração de águas residuárias.

O sistema de lodos ativados é fundamentado no desenvolvimento de uma cultura microbiológica na configuração de flocos (lodos ativados) em um tanque com aeração mecânica, durante o tempo necessário para a metabolização da matéria orgânica contida no efluente a ser tratado, vindo a constituir uma mistura nomeada de licor. Esse licor enviado continuamente a um sedimentador secundário destinado a separar o efluente tratado do lodo. O lodo é recirculado ao tanque de aeração a fim de manter a concentração de micro-organismos ideal ao tratamento (PEREIRA; FREITAS, 2012).

De modo geral, as indústrias têxteis empregam processos de tratamento fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Esse sistema apresenta uma eficiência de aproximadamente 80% da carga de corantes. Todavia, a grande geração e o acúmulo de lodo, torna-se problema crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é muito elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento do lodo (KUNZ et al., 2002). Adicionado a esse fato, tem-se o aumento dos custos com a necessidade do tratamento que é requerido antes da destinação final do lodo, tornando-o um sistema oneroso.

3.2.2. Micorremediação

Diante das dificuldades de se obter um tratamento destrutivo que seja economicamente viável e ecologicamente correto, novos processos biotecnológicos são estudados, tais como pesquisas com fungos atuando como agentes biorremediadores.

De acordo com Pereira e Freitas (2012), a biorremediação pode ser entendida como um processo no qual os organismos vivos ou suas enzimas são utilizados para remediar ou reduzir poluentes no ambiente. Já para Yakubu (2007), a biorremediação é

um processo biotecnológico que se utiliza o metabolismo de micro-organismos para a eliminação rápida de poluentes, com o objetivo de reduzir sua concentração a níveis aceitáveis, transformando-os em compostos de baixa toxicidade.

Os sistemas microbianos não só desempenham a reciclagem da maior parte das moléculas da biosfera como também apresentam habilidade de biodegradar moléculas xenobióticas – estranhas ao ambiente natural – e moléculas recalcitrantes, de difícil degradação, nos processos de biorremediação (GAYLARD; BELLINASSO; MANFIO, 2005). Ainda de acordo com os autores acima, se as enzimas catabolizam compostos naturais apresentarem baixa especificidade pelo substrato, os poluentes com estrutura química semelhante ao substrato podem ser reconhecidos pelo sistema ativo da enzima e, dessa forma, seriam aproveitados pelo micro-organismo como fonte de nutriente e energia.

Em muitos estudos de biodegradação de corantes, especialmente os do tipo azo, são focados em fungos e bactérias, os quais são utilizados devido ao seu metabolismo acelerado, ampla distribuição territorial e alta adaptabilidade, todavia, durante a degradação dos corantes são formados subprodutos, como aminas aromáticas, que podem inibir a atividade bacteriana. Diferentemente dos fungos que podem degradar os compostos orgânicos complexos por meio da catálise usando enzimas ligninolíticas extracelulares, como a lacase, lignina peroxidase e manganês peroxidase. (GOMI et al., 2011; SANTOS et al., 2007; QU et al., 2010).

A degradação de diferentes corantes gera produtos intermediários que podem ser altamente tóxicos e de degradabilidade baixa, como os fenóis e as aminas aromáticas. Contudo, fungos da linhagem *Thamnidium elegans*, *Zygorhynchus moelleri* e *Yarrowia lipolytica* apresentaram aptidão para degradar compostos fenólicos. Assim, os fungos se apresentam como organismo de fácil adaptação e eficiência na remoção de compostos aromáticos (PAPANIKOLAOU et al., 2008; BELLOU et al., 2014).

Ao contrário do que ocorre com as bactérias, em sistemas convencionais de tratamento, os fungos, especificamente os de podridão branca, são aptos a degradar uma série de compostos persistentes, incluindo os corantes, por meio de ação de enzimas extracelulares potentes. Dentre eles o *Phanerochaete chrysosporium* e o *Trametes versicolor* possuem um eficiente sistema de enzimas ligninolíticas, o qual os possibilita degradar distintos tipos de corantes (SOLÍS et al., 2012; YANG et al., 2013).

De acordo com Kaushik e Malik (2009), o micélio fúngico apresenta algumas vantagens sobre os organismos unicelulares, que é a solubilização de substrato insolúvel por meio da produção de enzimas extracelulares; e a maior área de contato, devido ao aumento de número de células por superfície. Essa condição de liberação de enzimas também é vantajosa, pois permite maior tolerância a altas concentrações de substâncias tóxicas no meio.

Segundo Fu e Viraraghavan (2001) muitos fungos são utilizados em pesquisas que visam a remoção de corantes, sendo estes organismos empregados de acordo com o estado vital das suas células, podendo ser utilizados sob forma de biomassa viva ou biomassa morta. De modo geral, os mecanismos de remoção de poluentes utilizados pelos fungos envolvem a bioissorção, bioacumulação e biodegradação.

A bioissorção pode ser entendida como uma conexão/ ligação dos solutos na biomassa que não envolve gasto energético ou de transporte. Esse é um processo que pode ocorrer tanto biomassa morta quanto em biomassa viva (TOBIN et al.,1994). A biodegradação é um processo que envolve gasto energético e consiste na quebra do corante em vários subprodutos por meio da atividade enzimática. Na bioacumulação, ocorrem o acúmulo de poluentes no interior das células durante o seu crescimento (KAUSHIK; MALIK, 2009).

O mecanismo de bioissorção desempenha um importante papel na descoloração de corante para biomassa viva. Em biomassa morta envolve interações físico-químicas, como a adsorção, sedimentação e troca iônica. O processo de adsorção ocorre em duas fases, a primeira que ocorre rapidamente e independe da energia metabólica, enquanto a segunda ocorre de modo mais lento e é dependente da energia metabólica. De acordo com Bayramoglu et al., (2006) os principais responsáveis pela adesão corante na biomassa são os grupos amino, fosfato e tiol presentes na parede das células fúngicas.

Fu e Viraraghavan (2001) estudando o desempenho de grupos funcionais, (carboxilas, aminas e fosfatos) e de lipídeos na bioissorção de quatro corantes (*Basic Blue 9*, Vermelho do Congo, *Acid Blue 29* e *Red 1*), por *Aspergillus niger*, observou que na bioissorção do corante *Basic Blue 9* os grupos carboxílico e amino foram identificados como os principais sítios ativos para o processo de bioissorção. Para o corante *Acid Blue 29*, apenas o grupo amino desempenhou um papel importante no processo. Na bioissorção do Vermelho do Congo todos os grupos em estudos foram considerados

importantes juntamente com as forças eletroestáticas. Para o corante disperso *Red 1*, foi verificada a adsorção física e química juntamente com a atração eletroestática, observou-se ainda que o grupo amino e os lipídeos formaram os principais sítios ativos para o processo de bioadsorção. Comprovando os grupos amino e fosfatos como facilitadores da adesão do corante na biomassa fúngica.

O processo de biodegradação pode ser definido como a decomposição biológica de compostos químicos. Quando ocorre a biodegradação completa o processo é chamado de mineralização, isto é, a quebra total de moléculas orgânicas produzindo água, dióxido de carbono e/ou outros compostos inorgânico (BENNETT; FAISON, 1997).

A biodegradação e a mineralização de corantes podem ser efetuadas por fungos de podridão branca por meio da excreção de enzimas lignolíticas que se ligam ao substrato de forma não específica. Deste modo, há uma grande variedade de compostos recalcitrantes e compostos complexos que são passíveis de biodegradação por fungos (KAUSHIK; MALIK, 2009). A secreção dessas enzimas depende da concentração de nitrogênio e carbono e não são alteradas na presença de poluente no meio, assim, não se faz necessário um pré-condicionamento dos fungos em relação ao poluente para a produção das mesmas (GE et al. 2004).

As principais enzimas envolvidas no processo de biodegradação por fungos de podridão branca são as enzimas do grupo fenol-oxidase, como a lacase, a manganês peroxidase (MnP) e a lignina peroxidase (LiP) (KAMIDA et al., 2005).

As enzimas ligninolíticas dos basidiomicetos são de grande importância para o processo de bioconversão eficiente de resíduos ligninocelulósicos e se apresentam com possibilidade para as múltiplas aplicações biotecnológicas em indústrias do papel, do alimento, da matéria têxtil e da tintura, cosmética e bioquímica analítica, possuindo, assim, aplicações ambientais e industriais (ELISASHVILI; KACHLISHVILI, 2009).

As enzimas não atuam da mesma forma no processo de biodegradação, de modo que as suas contribuições variam para cada fungo. Para o *P. chrysosporium*, por exemplo, a produção da LiP precisa ocorrer para que se dê início ao processo de descolorização, na sua presença também ocorrem as maiores taxas de remoção de corante. Contudo, para o mesmo fungo, a presença da MnP não é essencial para que

esse processo de descoloração se inicie (OLLIKKA et al., 1993 *apud* FU; VIRARAGHAVAN, 2001).

A MnP é uma enzima presente entre fungos ligninolíticos, do tipo extracelular e contendo um grupo heme – consiste em um átomo de ferro ferroso contido no centro de um anel orgânico heterocíclico – conhecido por catalisar a oxidação de Mn^{2+} para Mn^{3+} em uma reação que requer quelante (PAZARLIOGLU; UREK; ERGUN, 2005). O Mn^{3+} complexado com um ácido orgânico atua como agente primário na clivagem da lignina. Dessa forma, a MnP é considerada uma enzima chave na ligninólise por fungos da podridão branca (HOSHINO et al., 2002).

Em Zhang et al., (1999) trabalhando com um consórcio de fungos de podridão branca foi observado que a presença da MnP desempenhou importante papel na descoloração no efluente da indústria de algodão, diferentemente da atividade enzimática da lacase, que não influenciou nas taxas de remoção.

A lignina peroxidase é uma glicoproteína que contém cerca de 20 a 30% de glicosilação e é dependente do peróxido de hidrogênio, contudo o excesso desta substância pode inativá-la (COELHO, 2013). A lignina peroxidase pode ser secretada ou agir intracelularmente catalisando tanto a despolimerização quanto à polimerização de seus substratos. Esta enzima catalisa a oxidação de uma variedade de doadores aromáticos de hidrogênio com a simultânea redução de oxigênio à água. Adicionado a isto, não oxidam somente ácidos fenólicos e metoxifenólicos, mas também realizam descarboxilação e demetilação destes (WESENBERG et al., 2003).

Vários trabalhos citam a atividade enzimática da lignina como condicionante de descoloração, como em Novotný et al. (2004), na remoção de Remazol *brilliant blue* R por *Irpex lacteus*, Lopez et al. (2006) na remoção dos corantes Remazol *brilliant blue* R, *poly* R-478, *poly* S-119 por fungos e bactérias, Asgher et al., (2008) atuando na remoção de Solar golden yellow R por *Schizophyllum commune*, Dominguez et al. (2001) na remoção de corante Poly R-478 por *Phanerochaete chrysosporium*, dentre outros. Assim, a produção de enzimas lignolíticas por diversos fungos filamentosos tem sido amplamente estudada e revisada na literatura (KAUSHIK ; MALIK, 2009).

3.2.4. Influência do cossubstrato

As fontes de carbono presentes em um meio são de suma importância para a eficiência do processo de biorremediação, no sentido que interferem e influenciam

diretamente o metabolismo dos fungos, sendo recomendada a adição de uma fonte primária de carbono (SANTOS, 2006).

Assim, a presença de fonte de carbono no meio é fundamental para a manutenção do metabolismo fúngico. O metabolismo exerce duas funções gerais, a anabólica – transformação de nutrientes em componentes estruturais e funcionais do organismo – e a catabólica – extração de energia química ou elementos de complexo nutrientes para produzir energia e materiais para as reações anabólicas. Os fungos produzem compostos que podem ser secretados para o meio (enzimas e metabólitos) que são importantes para a sua formação, constituindo o metabolismo secundário, o qual é dependente do metabolismo primário para obtenção de energia e de compostos intermediários chaves (NUNES, 2001).

Na rota catabólica do açúcar, a glicose vai diretamente para o processo de glicólise, fluindo para o ciclo do ácido cítrico, produzindo compostos intermediários necessários para a biossíntese de metabólitos primários e secundários. O processo de oxi-redução, fermentação e respiração permite a captura de energia química utilizável na forma de ATP, NADPH e NADH (GRIFFIN, 1994).

Durante o processo metabólico há a produção de energia (ATP) e de equivalentes reduzidos (NADH). A energia sob a forma de ATP é utilizada para o crescimento celular e mecanismo de manutenção. O NADH é oxidado a NAD⁺ a partir da conversão do piruvato a etanol ou da oxidação pelo oxigênio na cadeia respiratória (PEREIRA, 2004).

Vários são os experimentos que observaram o aumento da remoção dos poluentes a partir do aumento da concentração de glicose no meio. Kapdan et al., (2000) empregando diferentes fontes de carbono (frutose, glicose, amido e melaço) na descoloração do Everzol Turquoise Blue G por *C. versicolor* observou que após 5 dias de incubação com glicose a eficiência de remoção chegou a 100%, seguida da frutose (92%) em 9 dias.

Ainda, de acordo com Vinciguerra et al., (1995), o emprego de substrato primário no tratamento de efluentes é de grande importância, pois propicia melhor degradação do poluente. Em Rodrigues et al. (2007) a espécie *Aspergillus niger* apresentou eficiência ao remover fenol de meio sintético com adição de glicose (5 g/L) como fonte primária de carbono e alcançou, aproximadamente, 100% de remoção, no

5º dia da batelada. Segundo os autores, o uso de glicose beneficiou obtenção de maiores velocidades (média e máxima) de consumo do fenol e resultou em maior crescimento de biomassa e melhor eficiência de remoção de fenol e DQO do meio sintético.

Em Gao et al. (2007), foram avaliados os efeitos da concentração da glicose sobre seis espécies fúngicas utilizadas como biocidas (*P. lilacinus* M-14, *L. lecanii* CA-1-G, *P. lilacinus* IPC-P, *M. anisopliae* SQZ-1-21, RS-4-1 e *T. viride* TV-1). Foram utilizadas as concentrações de 6 g/L, 8 g/L e 12 g/L de glicose. Nem todas as espécies apresentaram maior crescimento na concentração de 12 g/L de glicose, exceto as espécies *P. Lilacinus* M-14, *M. anisopliae* SQZ- 1-21 e *L. lecanii* CA-1-G, as quais apresentaram crescimento rápido e produziram grandes quantidades de biomassa diante da maior concentração em estudo. Contudo, quando foi estudada a relação C/N para o crescimento das mesmas espécies, verificou-se que todas elas apresentaram maior crescimento quando a relação foi de 10:1 a 80:1. Dessa forma, os autores concluíram que a concentração de carbono e a relação C/N influencia o metabolismo fúngico de forma similar, sendo que a proporção adequada entre estes macronutrientes exercem mais influencia sob o metabolismo desses micro-organismos que o aumento da concentração de carbono de forma isolada.

Notou-se, dessa forma, que a glicose é essencial precursora para geração efetiva de energia de crescimento fúngico contribuindo para o metabolismo primário, onde ocorre a metabolização do carbono, nitrogênio e síntese de macromoléculas, (CONNEY, 1981). bem como promotora da manutenção do metabolismo secundário, onde ocorre a liberação da enzimas responsáveis pela biodegradação.

Assim, o conhecimento do substrato ideal, ou seja, aquele que fornece os nutrientes necessários ao crescimento e manutenção micro-organismos, cujo custo e disponibilidade são viáveis é de extrema importância para o sucesso dos bioprocessos (PANDEY, 2004).

3.3. Legislação ambiental - Regulamentações ambientais para o descarte de efluentes

Por ser possuidora de propriedades de solvente e ter capacidade de transportar partículas, a água incorpora a si diversas impurezas, as quais definem a sua qualidade. Dessa forma, a qualidade da água pode ser definida como uma resultante de fenômenos naturais e da atuação do homem, assim, pode-se afirmar que a qualidade da água está

em função das condições naturais e do uso e a ocupação do solo na bacia hidrográfica. (SPERLING, 2005)

Ainda de acordo com Sperling (2005) além da qualidade já existente de um corpo hídrico, faz-se necessário a observação da qualidade desejável para aquele recurso, essa qualidade é definida em função do seu uso previsto, como para fins de agricultura, atividades náuticas, recreação, dissedentação animal, abastecimento industrial, consumo humano, dentre tantas outros.

Os recursos hídricos possuem a capacidade de reestabelecer o equilíbrio do ecossistema aquático após um evento de poluição, tal processo é conhecido como autodepuração. A autodepuração é um processo natural onde às cargas poluidoras, de origem orgânica, lançadas em um corpo hídrico são consumidas por micro-organismos aeróbios a fim de reequilibrar o equilíbrio aquático (ANDRADE, 2010). Contudo, esse processo tem limites, de modo que é preciso ter conhecimento dos tipos de uso que determinado recurso hídrico está condicionado para saber se o mesmo possui capacidade de autodepuração.

Nesse sentido, a fim de manter a qualidade pré-existente e proporcionar os diversos usos das águas, existe no Brasil um arcabouço legal que orienta os gestores e tomadores de decisão na distribuição, abastecimento e gerenciamento dos recursos hídricos, no intuito de manter as condições sustentáveis. Adicionado a isto, o local no qual os efluentes serão dispostos no ambiente deve cumprir o que a legislação ambiental vigente exige, além de passar por tratamentos adequados e programas de monitoramento ecotoxicológico (PAULA et al., 2009).

Em 1974, foi criada a *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry* (ETAD), que realiza a fiscalização de corantes sintéticos, tendo por objetivo a minimização dos possíveis danos ao homem e ao meio ambiente. Adicionado a isto, trabalha com a divulgação de artigos e na identificação dos riscos potenciais dos corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

No Brasil, na última década, a legislação se intensificou tornando-se mais rigorosa e exigente quanto ao tratamento dos efluentes que serão dispostos em corpos hídricos. Foi publicado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em 17 de março de 2005 a Resolução nº 357 que dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e as diretrizes para o seu enquadramento, como também estabelece condições e

os padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Em treze de maio de 2011 o CONAMA publica a Resolução nº 430, este documento dispõe especificamente sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, além de complementar e alterar a Resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2011).

Segundo a Resolução nº430/2011 os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências nela estabelecidas e em outras normas aplicáveis. Além disso, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e finais do seu enquadramento (BRASIL, 2011).

Em nível Estadual, foram publicadas portarias e resoluções nas ultimas duas décadas que regularizam os padrões de lançamentos de efluentes, como a Portaria nº 097/96, de 3 de Abril, da Secretaria de Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) que estabeleceu as condições para lançamento dos efluentes líquidos gerados em qualquer fonte poluidora pelas indústrias instaladas em Distrito industrial dotado de Sistema Público de esgoto provido de Estação de Tratamento. Em 2002 a SEMACE publica a Portaria nº 151/2002, de 25 de novembro, que dispôs sobre normais técnicas e administrativas necessárias a execução e acompanhamento do auto monitoramento de efluentes líquidos industriais. E, por fim, há a Portaria nº 154/2002, de 12 de julho, que dispôs especificamente padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. No presente ano, 2017, o Conselho Estadual de Meio Ambiente (COEMA), revoga as Portarias N°154/2002 e N°151/2002 da SEMACE, por meio da publicação da Resolução N°2 de 2017, que dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, de forma mais atualizada.

Dessa forma, considerando os efluentes líquidos, a indústria têxtil precisa se adequar a todo esse arcabouço legal a fim de cumprir com as leis, atender aos pré-requisitos de mercado e diminuir o seu potencial de poluição e consequente impacto ambiental.

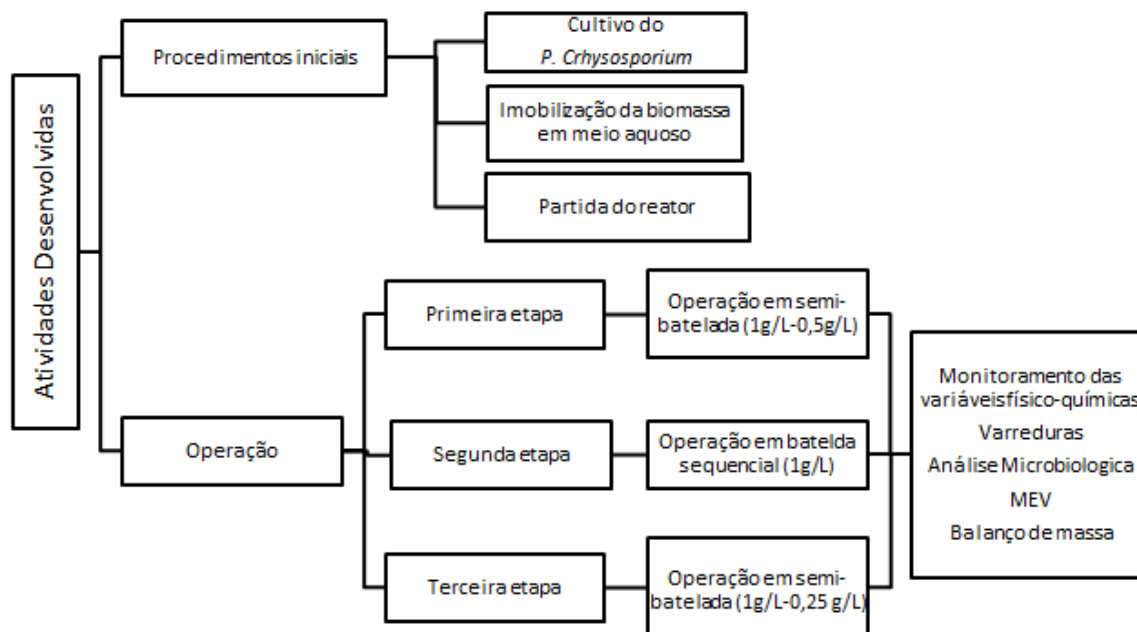
4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM), no Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *campus* Fortaleza – Brasil. Neste capítulo serão descritos os procedimentos realizados para partida e monitoramento do reator, bem como testes complementares para avaliação do principal mecanismo de remoção do corante. Os dados a serem apresentados foram resultantes da operação do reator operado em semi-bateladas e em bateladas sequenciais, durante o período de março de 2016 a janeiro de 2017. O reator recebeu biomassa de *Phanerochaete chrysosporium* e foi estudado seu desempenho na remoção de corante índigo carmim (20 mg/L) presente em meio aquoso – água residuária sintética.

O reator foi operado em três etapas de 12 ciclos, sendo a primeira etapa em regime de semi-batelada, com introdução de glicose (1 g/L), como cossustrato, no início do tempo reacional (TR_0), e sua reaplicação, na concentração de 0,5 g/L, após 24 horas de operação (TR'). Na segunda etapa, o reator foi operado em regime de bateladas sequenciais, com adição de glicose (1 g/L) apenas no início do tempo reacional. Por fim, a terceira etapa ocorreu com o reator em semi-bateladas, com adição de glicose (1g/L) em TR_0 e TR' , quando sua reaplicação ocorreu na concentração de 0,25 g/L, visando-se otimizar o processo de mineralização do corante em estudo.

É apresentado na Figura 4 o fluxograma das atividades desenvolvidas durante o período da pesquisa.

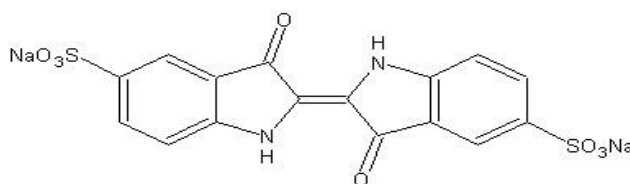
Figura 4 - Fluxograma das atividades desenvolvidas durante o período experimental.



Fonte: Autora (2017).

A escolha do corante índigo Carmim, cuja composição química está apresentada na Figura 5, deu-se não só por este ser amplamente utilizado em diferentes segmentos industriais, com aplicações na indústria de papel e celulose, e na indústria alimentícia, por exemplo, mas, especialmente, por possuir maior demanda na indústria têxtil, sendo um dos corantes mais utilizados por esse segmento (SANTOS, 2015).

Figura 5 - Imagem da estrutura química do corante índigo carmim.



Fonte: Pavanelli (2010).

Selecionou-se o *Phanerochaete chrysosporium* pelo fato deste fungo pertencer à classe dos fungos ligninolíticos, com aptidão para mineralizar compostos xenobióticos, sendo essa capacidade atribuída à produção e excreção de enzimas modificadoras de lignina e devido à sua baixa especificidade de substrato possui capacidade de degradar

ampla variedade de compostos xenobióticos (KAUSHIK; MALIK, 2009; SENTHILKUMAR, PERUMALSAMY; JANARDHANA PRABHU, 2014).

4.1. Cultivo do micro-organismo e produção de esporos

O cultivo da espécie *Phanerochaete chrysosporium* foi realizado em o meio de cultura com a seguinte composição (g/L): extrato de levedura (2), glicose (20), K₂HPO₄ (20), KH₂PO₄ (0,6), MgSO₄(0,5) e peptona (2). Depositou-se o meio em placas de Petri, e, em seguida, procedeu-se à inoculação do micro-organismo nas mesmas, conforme descrito por Andrade (2013).

As placas foram mantidas em estufa microbiológica Quimis Q316M2, sob 28°C durante uma semana. Passado o período de esporulação, houve a remoção dos esporos crescidos com auxílio de solução salina isotônica acrescida de Tween 80 (v/v) e alça de Drigalski.

Foi preparada uma solução salina para a contagem dos esporos, 50 µL da suspensão de esporos foram agitadas em um agitador tipo vórtex, em seguida, foram acrescidos 950 µL de solução Tween 80 (v/v), resultando assim em uma diluição 1:20. Posteriormente, 20 µL da solução preparada foram transferidos para uma câmara de Neubauer, a fim de proceder com a contagem dos esporos em microscópio óptico (Opton) com aumento de 400 vezes, conforme descrito por Sampaio(2005). Para se ter conhecimento do número de esporos contidos na suspensão foi empregado o cálculo da Equação 1.

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

4.2. Imobilização do *Phanerochaete chrysosporium*

Os procedimentos de imobilização ocorreram de acordo com Silva et al. (2012), utilizando-se espuma de poliuretano como material suporte, a qual foi cortada em cubos de 1 cm de arestas.

As mesmas foram lavadas com água da torneira e sabão líquido e esterilizadas quinze gramas em autoclave, por 20 minutos a 121°C. Posteriormente, o meio suporte foi colocado em redes vazadas de polietileno, e alocados em um frasco de Duran com

volume de 5000 mL, tendo-se adicionado ainda o meio de crescimento de Andrade (2013).

O meio de crescimento possuía a composição apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição do meio de crescimento para o *Phanerochaete crysosporium*.

Nutrientes	Concentração (g/L)
Glicose	5,00
NaNO ₃	0,25
MgSO ₄ .7H ₂ O	1,00
CaCl ₂ .H ₂ O	0,04
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,50
KH ₂ PO ₄	2,00
H ₂ MoO ₄	0,02
MnSO ₄	0,02
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,02
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,01

Fonte: Autora (2017).

Nas proximidades do bico de Bunsen, o meio foi introduzido no reator e, posteriormente, o inóculo na concentração de $1,7 \times 10^9$ esporos/mL foi adicionado ao mesmo, o qual passou 24 horas sem aeração a fim de otimizar a fixação dos esporos no meio suporte. Após esse período, a aeração foi ligada. Ao completar 48 horas, o meio antigo foi substituído por um novo, conforme o procedimento descrito em Rodrigues et al. (2011). Após a etapa de imobilização e desenvolvimento da biomassa, foi dada a partida do reator.

4.3. Meio Basal – Água residuária Sintética

O meio basal empregado no estudo foi preparado com 0,02 g/L de corante índigo carmim e macronutrientes (g/L): KH₂PO₄ (0,2), MgSO₄.7H₂O (0,5), CaCl₂.2H₂O (0,1) e (NH₄)₂SO₄ (0,2). Foram adicionados 10 mL/L de solução de micronutrientes que continha em sua composição (g/L): MgSO₄.7H₂O (3,0), NaCl (1,0), MnSO₄.H₂O (0,5),

FeSO₄.7H₂O (0,1), ZnSO₄.H₂O (0,1), CoCl₂.6H₂O (0,1), CaCl₂.2H₂O (0,082), H₃BO₃ (0,01), CuSO₄.5H₂O (0,01), conforme utilizado em Andrade (2013).

O meio basal teve seu pH inicial ajustado com adição de ácido sulfúrico 5 N (2,5 mol/L) para o pH 5, a fim de manter condições mais apropriadas para o desenvolvimento dos fungos segundo Griffin (1994).

4.4. Operação do reator biológico

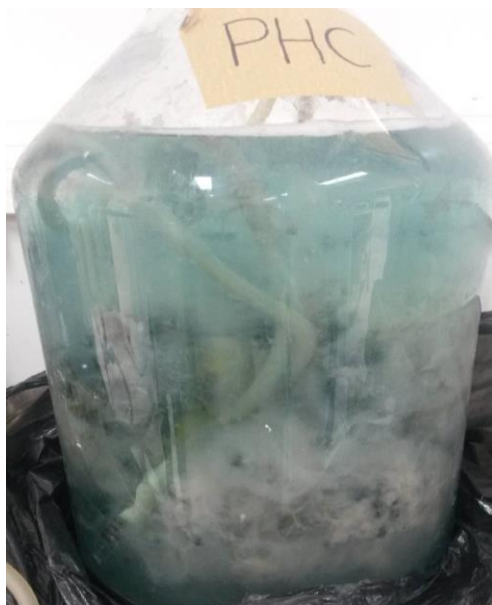
O reator, confeccionado em vidro, possuía o volume reacional de 4 litros (Figura 6) e foi operado em semi-bateladas, na primeira e terceira etapa, e em bateladas sequenciais na segunda etapa.

Em todas as etapas encerraram em os ciclos com tempo reacional de 48 horas. Na primeira etapa, a cada ciclo, o reator era alimentado com meio basal contendo corante índigo carmim (20 mg/L) e glicose (1 g/L) e, após 24 horas de operação, uma amostra de 20 mL era retirada do reator e 0,5 g/L de cossubstrato (glicose) era adicionado ao mesmo, misturando-se a água residuária sintética em estudo.

Na segunda etapa, o reator foi operado em bateladas sequenciais na presença de 1g/L de glicose. Para a terceira etapa, o reator voltou a ser operado em semi-bateladas, com adição de 1 g/L de glicose no início dos ciclos, sendo que, após 24 horas de operação, uma amostra de 20 mL era retirada do reator, e era reaplicado o cossubstrato na concentração de 0,25 g/L.

Além do cossubstrato e dos macro e micronutrientes que compunham o meio basal, foi adicionado ao reator 0,1 g/L de antibiótico (Benzilpenicilinabenzatina, benzilpenicilina procaína, benzilpenicilina potássica e estreptomicina base-sulfato), a fim de controlar o crescimento de bactérias. A aeração introduzida ao reator biológico provinha de aeradores de aquário.

Figura 6 - Reator inoculado com *P. chrsosporium* em operação.



Fonte: Autora (2017).

4.5. Monitoramento

O reator biológico foi monitorado por meio das determinações de corante, matéria orgânica, expressa em DQO, glicose, pH, amônia, nitrato e nitrito.

As determinações de DQO, pH, amônia, nitrato e nitrito ocorreram de acordo com APHA (2005) e os métodos de realização das análises estão apresentado na Tabela 5.

As parcelas nitrogenadas foram determinadas apenas no início do tempo reacional e na final dos ciclos operacionais, enquanto corante, DQO, pH e glicose foram monitorados no início, em 24 horas e ao final do ciclo.

A determinação da concentração de corante foi estimada por meio da espectrofotometria com a leitura em absorbância (λ : 610 nm), empregando curva construída, e, a partir de soluções com concentrações conhecidas do corante foram obtidas as absorbâncias correspondentes, estabelecendo, assim, relações entre concentração de corante e absorbância (Rodrigues et al., 2011). Para verificação da quebra do cromóforo do corante, foram realizadas varreduras espectrofotométricas nos comprimentos de onda do espectro visível (200 nm – 1000 nm), observando λ máx 610 nm do corante.

Tabela 5 - Parâmetros monitorados durante os ciclos operacionais e seus respectivos métodos de determinação.

Parâmetros	Método Empregado
Amônia	Nesslerização direta
Nitrito	Colorimétrico
Nitrato	Colorimétrico com salicilato de sódio
DQO	Digestão com dicromato em meio ácido
pH	Potenciometria
Corante	Espectrofotometria

Fonte: Autora (2017).

As alíquotas retiradas afluente e efluente ao reator biológico foram nomeadas e padronizadas de acordo os seus respectivos tempos reacionais, configurando-se em:

- TR₀: Alíquota afluente ao reator biológico no tempo reacional 0
- TR': Alíquota após 24 horas de operação do reator biológico;
- TR'': Alíquota após a reinserção da glicose no tempo reacional de 24 horas;
- TRF: Alíquota efluente ao reator biológico no tempo reacional de 48 horas.

As alíquotas TR' e TR'' somente realizadas quando o reator foi operado em semi-bateladas, e para o monitoramento de corante, pH, DQO e glicose.

4.6. Microbiologia do reator

Ao final da operação do reator, foram retiradas amostras do meio suporte contendo biomassa fúngica aderida, as quais foram preparadas e submetidas ao crescimento em placas com o objetivo de confirmar a presença da espécie fúngica inicialmente inoculada e identificar o surgimento de outra espécie por contaminação.

Assim sendo, a amostra do biofilme foi desprendida da espuma suporte utilizando-se 60 mL de água destilada estéril e pérolas de vidro em *Erlenmayer*, realizando agitação manual vigorosa. Posteriormente, 1 mL do conteúdo foi adicionado em tubo com 9 mL de solução salina (0,89%) que foi agitado manualmente, retirando-se sucessivamente novas alíquotas de 1 mL e as transferindo para novos tubos contendo a

solução salina, os quais foram submetidos à agitação. Deste modo, foram obtidas diluições seriadas de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} , conforme realizado por Andrade (2013).

Em seguida, 1 mL de cada diluição foi então adicionada às placas que continham meio específico para o crescimento de fungos ou para de bactérias. Foi empregado para o crescimento de fungos o meio Martin e para o de bactérias o meio Nutriente-ágar, utilizando placas em duplicata, conforme Jahnel, Cardoso e Dias (1999).

O meio Martin apresentava a seguinte composição por litro de água destilada (g/L): KH_2PO_4 (1), peptona (5 g), K_2HPO_4 (0,5), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,5), glicose (10), extrato de levedura (0,5), rosa bengala (0,033) e ágar-ágar (18). Já o meio nutiente-ágar foi preparado, adicionando-se por litro de água destilada (g/L): bacterioagar (15), extrato de carne (3), peptona (5) e NaCl (8).

As placas para contagem do número de colônias de fungos e bactérias receberam 10 mL, respectivamente, de meio Martin e Nutriente-ágar, e ainda 0,2 mL de cada diluição seriada, promovendo-se movimentos circulares na forma de um oito para homogeneizar o meio. Posteriormente, as placas foram vedadas, incubadas à temperatura de $\pm 28^\circ\text{C}$ em estufa microbiológica. Todo procedimento ocorreu em duplicata.

Após 48 horas e 120 horas de incubação, respectivamente, para bactérias e fungos, foram selecionadas placas que apresentaram número de colônias superior ou igual a 30 e inferior ou igual a 300, faixa ideal para facilitar a contagem (TORTORA et al., 2000) que foi feita com auxílio de contador de colônias mecânico.

A Equação 2 foi utilizada para obtenção do número de unidades formadoras de colônias por mL (UFC/mL), conforme APHA (2005).

$$\frac{\text{UFC}}{\text{mL}} = \frac{\text{Número de colônias} \cdot 5}{\text{fator diluição}} \quad (\text{Equação 2})$$

4.7. Análise dos subprodutos da degradação via Espectrofotometria UV-Vis

O levantamento espectrofotométrico das bandas de absorção foi realizado ao término de cada ciclo da pesquisa, visando avaliar de forma preliminar a mineralização do corante e a possível formação de produtos de degradação. Para tanto, foram

realizadas “varreduras” entre 200 e 800 nm das amostras filtradas em espectrofotômetro UVVis (Thermo Evolution 100).

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

O meio suporte, espuma de poliuretano, foi utilizado como a amostra para realização da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O qual passou pelo processo de preparação que consistiu na adição de uma fita de carbono sob a espuma, em seguida a mesma foi acondicionada em um dessecador a vácuo. Cinco dias depois a amostra passou pelo processo de metalização, sendo banhada a ouro em uma metalizadora Quorum Q150T ES, em seguida as amostras foram colocadas novamente em dessacador. Após cinco dias da metalização foram realizadas as varreduras em equipamento Microscópio eletrônico de varredura Quanta-FEG FEI (20000 kv). Todos esses procedimentos foram realizados na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

4.9. Determinação da Glicose

A determinação da glicose foi realizada de acordo com o procedimento de determinação de açúcares redutores pelo Acido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS) da Embrapa (2013).

O volume de 1 mL de amostra foi transferido para tubos de ensaio, previamente descontaminados, sendo o mesmo volume de reagente DNS adicionado em cada tudo. Em seguida os tubos foram agitados vigorosamente em vórtex (QL- 901 Biomixer) e levados para banho-maria (Q334M-28 Quimis), com água em ebulição (100 °C), onde permaneceram por 15 minutos.

Passado os 15 minutos, a reação foi interrompida pela imersão dos tubos em 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 (Rayleigh UV-2601) a 540 nm.

A concentração de glicose foi medida através da construção de uma curva padrão obtida a partir de solução de glicose (1 g/L), a partir da diluição desta foram obtidas as concentrações de glicose correspondentes as absorbâncias, estabelecendo

relações entre concentração da glicose e absorbância. O cálculo da concentração deu-se de acordo com a Equação 2:

$$\text{Equação 2} = \text{Abs} \times f \times d$$

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

5.0. Experimentos de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados a fim de estimar a quantidade de corante índigo carmim adsorvidos ao meio suporte, espuma de poliuretano, e ao micélio fúngico. Ambos os testes foram realizados conforme procedimentos descritos por Andrade (2013).

Para a realização do ensaio de adsorção do biofilme retirou-se uma espuma do reator biológico contendo biomassa, em seguida a mesma foi deslocada para um *erlenmeyer* que continha solução salina (0,9%) e pérolas de vidro. Posteriormente, o conjunto foi submetido a forte agitação manual no intuito de desprender a biomassa do material suporte. Então, o meio foi submetido a centrifugação a 3500 rpm e o sobrenadante foi separado da biomassa. Em seguida, foi utilizado o metanol como solvente na remoção do corante adsorvido, desse modo, 10mL do mesmo foram transferidos juntamente com a biomassa para o tubo de centrífuga, onde conservou-se em contato por 10 minutos. Passado o tempo reacional, foi adicionado ao meio mais 5mL do solvente, seguida de homogeneização e leitura espectrométrica a 610 nm.

Para a realização do teste de adsorção do meio suporte foi utilizado um becker de vidro de 5 L, ao qual foi adicionado 1 g de cubos de espuma de poliuretano, antecipadamente lavadas e secas em estufa. O becker recebeu 4 Litros do meio basal e 20 mg/L do corante índigo carmim, de onde foram retiradas alíquotas para a leitura espectrométrica a 610. A capacidade máxima de adsorção do corante ou saturação do meio suporte foi monitorada a partir da concentração do corante no meio durante um período de 48 horas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do estudo da remoção de corante índigo carmim de efluente têxtil, utilizando reator operado no regime de semi-bateladas (primeira e terceira etapa) e em bateladas sequenciais (segunda etapa), contendo biomassa imobilizada do fungo de podridão branca *Phanerochate chrysosporium* como agente degradador. Serão apresentadas as características do afluente e do efluente final e tecidas considerações sobre os mesmos com base no estado da arte a fim de se atingir os objetivos propostos para esta pesquisa.

São apresentados na Tabela 6 os resultados do monitoramento durante os 12 ciclos estudados na 1ª Etapa de operação do reator, em semi-bateladas.

Tabela 6 - Resultados do monitoramento durante os 12 ciclos estudados na 1ª Etapa de operação do reator, em semi-bateladas

PARÂMETRO	TR ₀ (mg/L)	TR' (mg/L)	TRF (mg/L)	EFICIÊNCIA (%)
Corante	20,30± 0,36	5,77± 3,50	3,35± 1,99	84±10
pH	5,00±0,05	2,63±0,37	2,57±0,36	ND*
DQO	1033± 320	393±214	220±147	79±14
Amônia	59,44±8,22	NM**	7,73±6,80	87±11
Nitrito	3,18±0,76	NM	0,55±0,36	81±11
Nitrato	5,67±0,69	NM	0,50±0,50	91 ± 9%,

ND* Não Determinado / ND** Não Monitorado.

Fonte: Autora (2017).

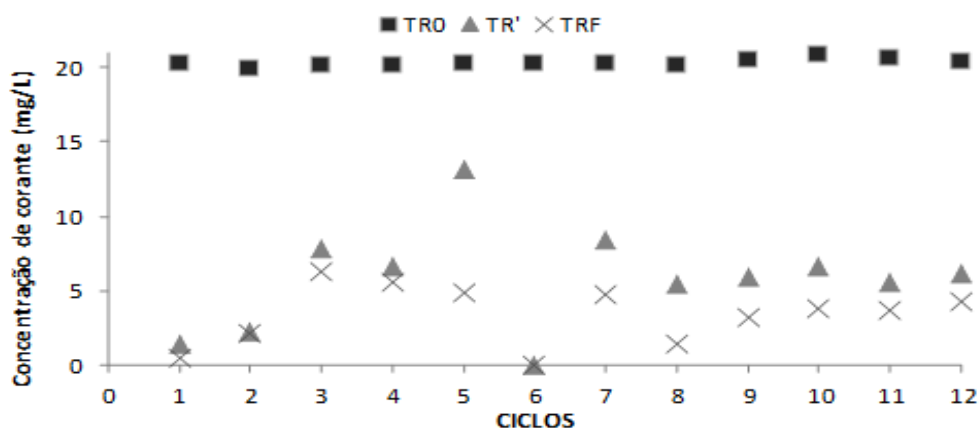
Durante a pesquisa, os valores afluentes e efluentes de pH mantiveram-se compensados, apresentando pouca variação ao longo dos ciclos operados, com média afluente de $5,00 \pm 0,05$, após a acidificação, e valor máximo de 5,13, no afluente, e de $2,57 \pm 0,36$, no efluente final, após 48 horas de tempo reacional.

Quanto ao corante, o sistema apresentou concentração média afluente de $20 \pm 0,36$ mg/L, sendo que após 24 horas, foi registrada concentração média de $5,77 \pm 3,73$ mg/L do mesmo, chegando a $3,35 \pm 1,99$ mg/L, após 48 horas do início dos ciclos. Estes valores resultaram em eficiência média de 72%, após 24 horas, e de 84%, após 48 horas, quando do encerramento dos ciclos.

Para DQO, este parâmetro manteve-se sempre elevada ao longo dos ciclos operacionais, com concentração média de 1033 ± 32 mg/L no afluente, de 281 ± 129 mg/L (73%), após 24 horas, e de 302 ± 200 mg/L (79%), no efluente final.

A variação das concentrações de cada ciclo com corante índigo carmim no reator com fungos, operado em semi-bateladas (RFSB) são apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Remoção do corante Índigo Carmim ao longo dos ciclos operacionais – 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

De acordo com os resultados obtidos, o RFSB demonstrou ser um sistema eficiente no que diz respeito à remoção de corante, com concentração média de

3,35±1,99 mg/L no efluente final, após 48 horas de reação. Em termos de eficiência média, foi registrado percentual de remoção de corante de 72±17%, após 24 horas (TR') de operação a qual aumentou para 84±10%, ao completar 48 horas (TRF) de tratamento.

As maiores remoções de corante foram registradas nos ciclos 1,6,8 e 9, notando-se, no efluente final dos ciclos 1 e 8, concentrações de 0,47 mg/L (98%) e 1,37 mg/L (93%) e, no ciclo 9, concentração de 3,76 mg/L(94%), sendo que para o ciclo 6, a remoção chegou a 100%, nas primeiras 24 h do ciclo.

O resultado obtido no primeiro ciclo de remoção de quase 100% do corante está provavelmente relacionado ao processo de adsorção do corante na biomassa e/ou no meio suporte. Esse mecanismo normalmente ocorre em períodos iniciais de operação, enquanto a biomassa ainda não está prontamente adaptada ao poluente (SANTOS et al., 2015).

Ao empregar o *Phanerochaete cryosporium* imobilizado em espuma de poliuretano (15 g) como meio suporte na remoção de índigo carmim de efluente sintético têxtil diluído a 20% (v/v) em semi-bateladas (1-0,5 g/L de glicose), foi obtido no teste de adsorção que a saturação das espumas com o corante ocorreu com 5,23 mg de corante. Adicionado a este resultado foi realizado o balanço de massa, este mostrou que, desconsiderando-se a influência da ação microbiana e supondo a existência hipotética de reação irreversível entre a espuma suporte e o corante, o ponto de saturação no adsorvente foi alcançado no 1ª ciclo, quando 5,23 mg de corante teriam ocupado todos os sítios ativos da espuma. Dessa forma, pode-se atribuir ao processo de adsorção a remoção elevada de corante ocorrida no ciclo inicial.

Segundo Khelifi et al., (2009) no tratamento de águas residuárias contendo corantes em sistema biológicos com biomassa imobilizada em materiais suporte, primeiramente, ocorre o processo de adsorção ou retenção do corante na parede celular do micro-organismo e no material suporte, com a consequente atenuação da coloração inicial do meio, sendo, porém, um processo reversível.

Silva et al., (2009), ao trabalhar com *Penicillium simplicissimum* na descoloração dos corantes *Reactive Red 198*, *Reactive 214 blue*, *Reactive 21 blue* ,

relatarem a remoção total dos corantes, no entanto a eficiência foi atribuída ao processo de adsorção inicial do corante ao meio suporte e à biomassa, diferentemente do resultado verificado neste estudo, visto que a assimilação biológica foi a principal via de remoção do corante.

Assim sendo, passados os ciclos iniciais, que estariam sob influência maior da adsorção no material suporte e no próprio micélio, os resultados de remoção de corante mantiveram-se constantes durante todo o período de operação do reator. Isto ocorreu no ciclo 6 (100%), ciclo 8 e ciclo 11 (73%), endossando que, além do processo de adsorção, houve o processo de biodegradação do corante, uma vez que a saturação da espuma ocorre logo nos primeiros ciclos reacionais (SANTOS et al., 2015).

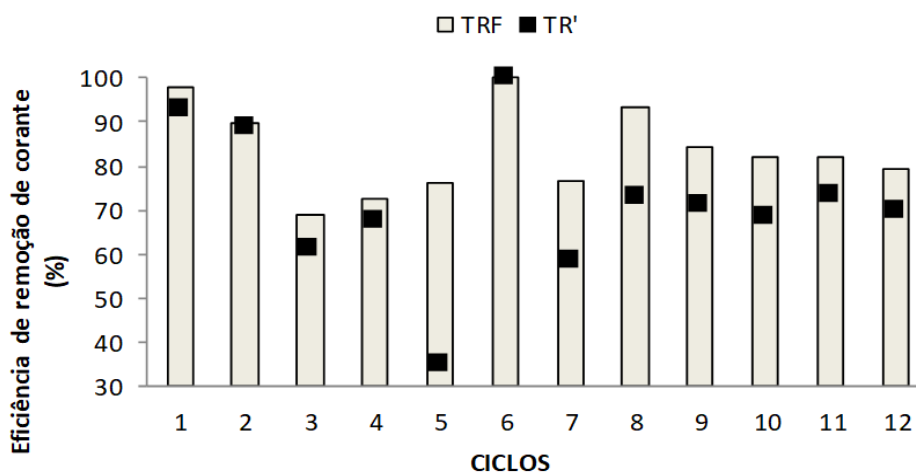
Porém, é importante mencionar que o processo de biodegradação pode ocorrer paralelamente e não apenas em seguida à biossorção, de forma que mesmo nos ciclos iniciais, não se pode descartar a ação microbiana no processo de remoção do poluente. A biodegradação microbiana ocorre mediada pela liberação de enzimas extracelulares que desfazem as ligações químicas, resultando na obtenção de moléculas menores que são passíveis de serem assimiladas, de modo que o corante passa a ser utilizado como fonte de carbono pelo micro-organismo (KHELIFI et al., 2009), o que possivelmente justificaria os bons valores de remoção do índigo carmim obtidos ao longo deste estudo.

Ao analisar a Figura 8, verificou-se que a maior parcela de remoção do corante ocorreu nas primeiras 24 horas de operação. Em média, após o tempo reacional de 24 horas a remoção de corante alcançou eficiência de $72 \pm 17\%$ e em termos de concentração remanescente, a remoção média foi de $5,77 \pm 3,5$ mg/L.

Contudo, alguns ciclos não acompanharam essa tendência de maior remoção nas primeiras 24 horas, como observado nos ciclos 5 e 7, os quais apresentaram concentração de 13,17 mg/L e de 8,37 mg/L, respectivamente, após as 24 horas. Muito embora estes ciclos não tenham seguido o padrão de remoção nas primeiras 24 horas, ao final do tempo reacional de 48 horas houve aumento do percentual de remoção, de modo que no ciclo 7, a eficiência de 59%, em 24 horas, chegou a 76%, após 48 horas. Para o ciclo 5, a eficiência subiu de 35%, em 24 horas, para 76%, em 48 horas de operação.

Tal fato pode ser atribuído a uma possível toxicidade no meio durante os ciclos 5 e 7. Pizato et al., (2017) apresentou maior toxicidade quando do efluente têxtil tratado com o fungo *L. theobromae* MMPI que o efluente bruto. Os autores atribuíram o aumento da toxicidade a possível formação de produtos oriundos do metabolismo fúngico, a degradação parcial do corante, e consequente formação de compostos intermediários e a diminuição do pH do meio. Sendo tais fatores também observados no presente estudo, de modo que a toxicidade aguda ocorrida nos ciclos supracitados, alterou o padrão de remoção do índigo carmim nas primeiras 24 horas de operação.

Figura 8 - Valores percentuais de remoção de corante em 24 horas e 48 horas – 1ª Etapa



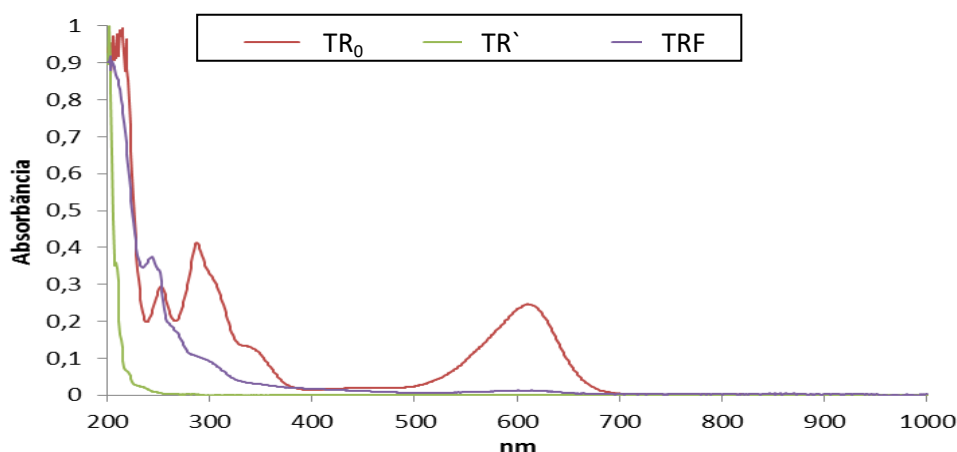
Fonte: Autora (2017).

As menores eficiências de remoção de índigo carmim ocorreram no ciclo 3 (69%), correspondendo a 6,2 mg/L de corante, e no ciclo 4, com 72,5% de remoção (5,52 mg/L), ambas em relação ao final do ciclo operacional. Nestes ciclos, as menores eficiências de remoção de índigo carmim, 69% (ciclo 3) e 72,5% (ciclo 4), provavelmente, estão relacionadas ao processo de dessorção, ou seja, ao desprendimento de parcela do corante retido no micélio fúngico nos ciclos anteriores, ou ainda, nas espumas de poliuretano que serviram como meio suporte de crescimento. Ou ainda, a possibilidade de toxicidade.

Em nenhum dos ciclos de operação foi observado o aumento da concentração de corante no efluente final, em comparação com sua concentração inicial, o que foi reforçado pela varredura realizada (Figura 9) que revelou ter ocorrido diminuição das

bandas espectrofotométricas no comprimento referente ao grupo cromóforo (λ : 610 nm), tendo como resultado um efluente final muito clarificado, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 9 - Varredura referente à Entrada (TR₀) e a Saída (TRF) do ciclo do efluente no sexto ciclo operacional - 1ª Etapa

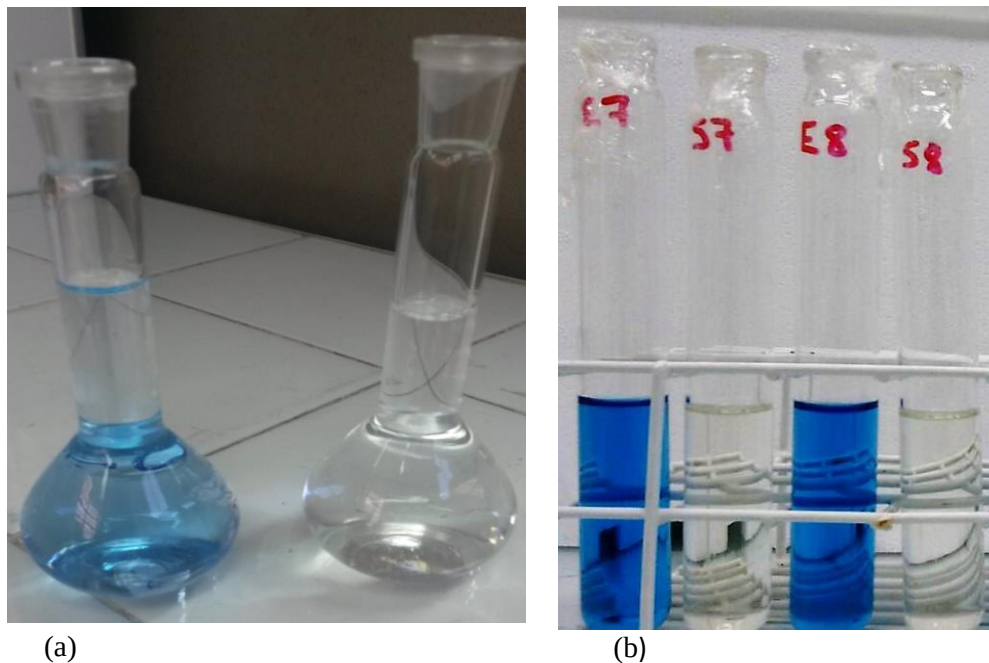


Fonte: Autora (2017).

Ao observar os comprimentos de onda relativos aos outros componentes da estrutura molecular do índigo carmim, particularmente em relação à estrutura que apresenta o anel benzeno (λ : 233 nm), observou-se que este sofreu uma diminuição na banda espectral, demonstrando pequena modificação do composto aromático neste comprimento de onda. Deste modo, inferiu-se que este possa ter sido removido do meio, apesar do anel benzeno apresentar maior estabilidade, devido à persistência pela presença das ligações carbono-carbono e da simetria do anel aromático (TRIGUEIROS, 2008).

Observou-se ainda, que entre o período de TR e TRF, surgiu uma banda espectral entre 200 e 250 nm, enquanto a banda espectral referente ao índigo carmim diminuiu para o mesmo período observado, que provavelmente esteja relacionada com os subprodutos oriundos da degradação do corante, como o ácido isanti sulfônico, o que apresenta principal faixa UV-visível em 245nm, conforme Zaied et al.,(2011).

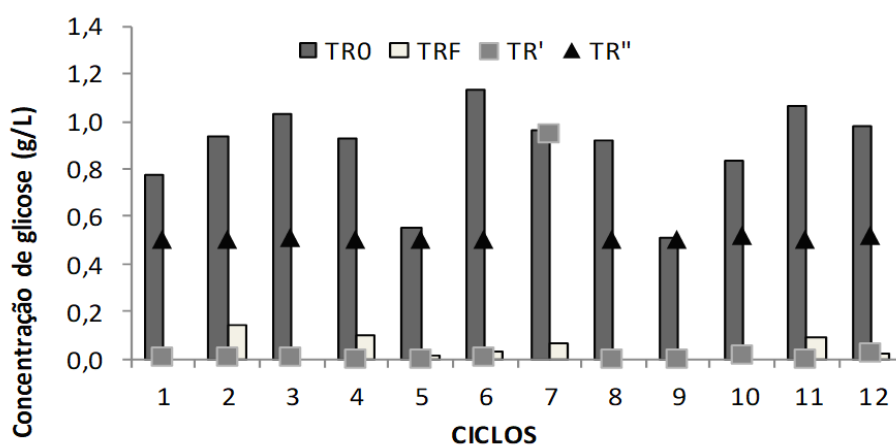
Figura 10 - Imagens de amostras coletadas durante o tratamento biológico com *P. chrysosporium*, (A) amostra clarificada após o tratamento e (B) amostras de ciclos operacionais antes e depois do tratamento – 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

A operação em semi-bateladas, com adição de glicose (0,5 g/L) após as primeiras 24 horas de tempo reacional, possivelmente colaborou para os resultados aqui encontrados, uma vez que foi observado que praticamente em todos os ciclos operacionais às 24 horas a glicose já havia sido consumida pelos fungos, conforme é mostrado na Figura 11, sendo a reaplicação dessa interessante para a manutenção da qualidade do tratamento, no que diz respeito ao consumo dos subprodutos gerados nas primeiras 24 horas de tempo reacional, proporcionando maior polimento de efluente final, principalmente em termos de DQO.

Figura 11 - Decaimento da concentração de glicose ao longo dos ciclos operacionais – 1ª Etapa

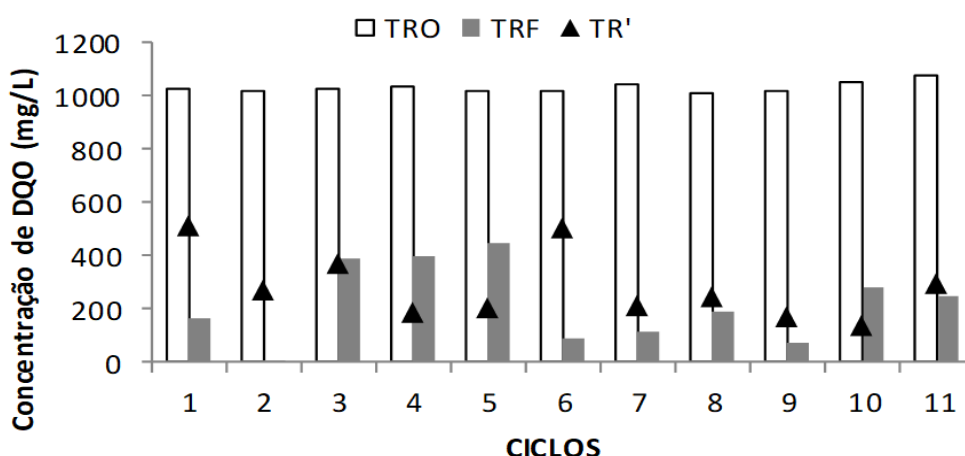


Fonte: Autora (2017).

Apesar da presença de subprodutos oriundos da ruptura da molécula do corante ou de composto formados a partir do próprio metabolismo fúngico, como os ácidos orgânicos, produzidos a partir do consumo da glicose como fonte de carbono, a remoção de matéria orgânica carbonácea dissolvida, medida em termos de DQO, não foi baixa. Pode-se afirmar que, de modo geral, a remoção de DQO acompanhou a de corante no meio. Foi obtida eficiência média de remoção de $73 \pm 13\%$ nas primeiras 24 horas de tratamento, e de $79 \pm 14\%$ em relação ao efluente final, sendo a concentração média afluente de 1033 ± 19 mg/L e de 281 ± 129 mg/L, após 24 horas. O efluente final apresentou 220 ± 147 mg/L de DQO dissolvida.

As maiores remoções de DQO ocorreram nos ciclos 1, 2, 6, 7 e o ciclo 9, com eficiências de 84%, 99%, 91%, 89% e 93%, respectivamente. Apesar das menores remoções ocorreram nos ciclos 3, 4 e 5, apesar de apresentarem percentuais de remoção satisfatórios com 62%, 61%, 56%, respectivamente, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Decaimento de matéria orgânica na forma de DQO filtrada ao longo dos ciclos operacionais da 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

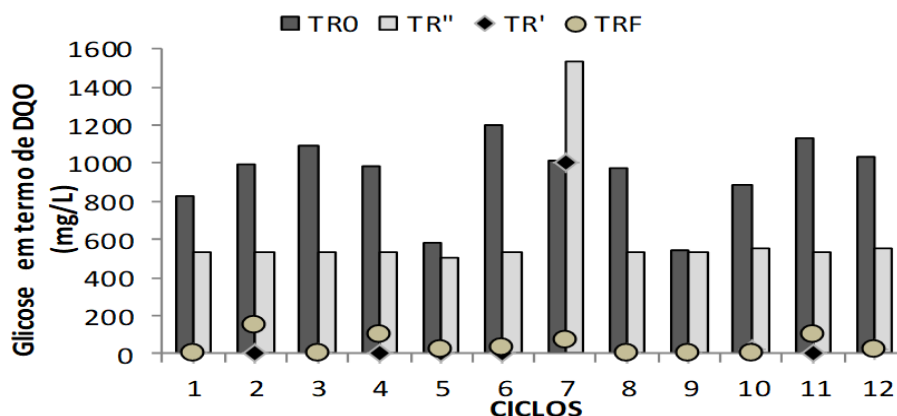
No presente estudo, os ciclos de melhores remoções de matéria orgânica acompanharam os de maiores remoções de corante. Desse modo, nos ciclos 1,2,3,6,7 e 9 houve não só a remoção do grupo cromóforo, mas também, possivelmente, melhor assimilação de outros componentes da estrutura molecular do índigo carmim, como também uma menor excreção de subprodutos gerados a partir de degradação do corante (SILVA et al., 2015).

É importante ressaltar que o consumo da glicose também contribuiu para os valores de DQO aqui apresentados, uma vez que houve consumo quase que total do cossubstrato ao longo dos ciclos operacionais, conforme é apresentado na Figura 13. Ao realizar o cálculo teórico, verificou-se que a DQO conferida pela glicose apresentou a concentração média em TR₀ de $937,7 \pm 202$ mg DQO_{glicose}/L. Após 24 horas de operação, em TR', a concentração decaiu para 88 ± 288 DQO_{glicose}/L, sendo que nos ciclos 4,5,8 e 9 a glicose foi totalmente consumida.

Frisa-se também que ao finalizar os ciclos, com 48 horas de tempo reacional, em TRF, a concentração de DQO_{glicose} decaiu para $41,6 \pm 51$ mg/L e, em porcentagem, a eficiência de remoção de glicose, em termos de DQO, foi em média de $91 \pm 28\%$ nas primeiras 24 horas e de $92 \pm 9\%$ para as últimas 24 horas de operação.

Tal fato reforça a hipótese de que os subprodutos oriundos do metabolismo fúngico e da degradação do corante foram as principais parcelas contabilizadas na concentração final de DQO.

Figura 13 - Quantificação da glicose, em termos de DQO – 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Na pesquisa de Senthilkumar, Perumalsamy e Janardhana Prabhu (2014), testando-se o potencial de descoloração do Amido *Black 10B* (1g) por *Phanerochaete chrysosporium*, em reator em batelada, ao qual foi adicionada 100 mL de solução com micronutrientes que continha 10 g/L de glicose, também foram obtidas boas remoções de matéria orgânica carbonácea. Os autores registraram 97% de remoção de corante em sete dias, quando adicionado 0,5 g/L de glicose. Os resultados obtidos foram atribuídos a adição de glicose no meio, a qual foi essencial para a degradação das moléculas dos corantes, uma vez que a mesma funciona como fonte primária de carbono na descoloração de corantes, contribuindo ainda, parar o aumento de biomassa no reator. Os autores reforçam ainda, a necessidade de uma concentração adequada de cossustrato no meio, visto que quando a glicose se apresenta em grande concentração a mesma passa a concorrer com o consumo do poluente, posto que este apresenta uma estrutura mais complexa do que moléculas que estão presentes no meio natural.

Foi observado que nos ciclos 3 (64%), 4 (82%), 5 (80%) e 10 (87%), as remoções de DQO, após 24 horas de reação, foram superiores às remoções finais, após 48 horas, com decaimento 2%, 21%, 36%, 14%, respectivamente para os ciclos citados.

Contudo, o declínio das eficiências ao final dos ciclos, nos quais foi observado tal incremento, não foram suficientes para torná-los os de menores remoções de DQO ao longo deste estudo.

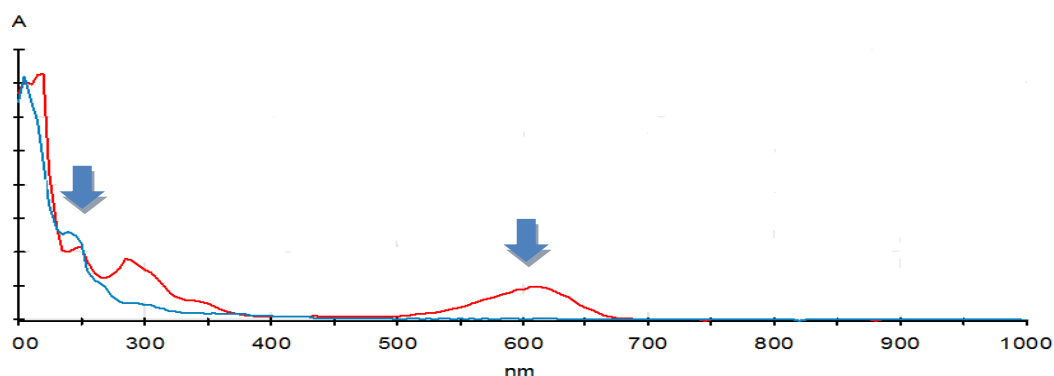
Esta situação pode ter ocorrido devido tanto à menor disponibilidade de corante índigo no meio, cuja concentração média era de $5,77 \pm 3,5$ mg/L, como também à adição de 0,5 g/L de glicose, que foi imediatamente reaplicada após a remoção da alíquota das primeiras 24 horas de operação. Nesta condição, os fungos, possivelmente, preferiram consumir a glicose que é fonte de carbono de fácil assimilação, em detrimento do corante, tendo sido então computada na DQO final, uma vez que em vários ciclos foi verificada ainda concentração de glicose após 48 horas de reação, ao completar o ciclo operacional.

Além disso, esta redução de eficiência ao longo do tempo de ciclo pode ter sido influenciada também pela recalcitrância dos compostos oriundos das reações de ruptura da molécula do corante, após o período de 24 horas de operação.

Como apresentado na Figura 14, embora a banda do grupo cromóforo se mostre bem reduzida, no comprimento de onda que corresponde à banda do composto benzeno, oriundo da quebra da molécula do corante, não houve diminuição entre as absorbâncias do afluente e efluente do ciclo 11, o que também foi observado em outros ciclos. Com a ruptura do grupo cromóforo, houve a liberação do grupo benzeno da molécula do corante, sendo que este, devido a sua recalcitrância não teria sido totalmente biodegradado.

Este acúmulo de subprodutos gerados a partir da degradação do corante, como o benzeno, teria contribuído para o aumento de DQO solúvel, particularmente nos ciclos que apresentaram menor eficiência de remoção de DQO, como nos ciclos 3, 4 e 5. Outro fator que colaboraria para tal incidência é que para a remoção de corante nesses mesmos ciclos obtiveram boas remoções, com 69%, 73% e 76% de eficiência respectivamente e o consumo de glicose foi de 100% nos ciclos 4 e 5, e de 99% no ciclo 3.

Figura 14 - Varredura do ciclo 11 em TR0 (--) e após 24 horas de operação no TR' (--) na 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

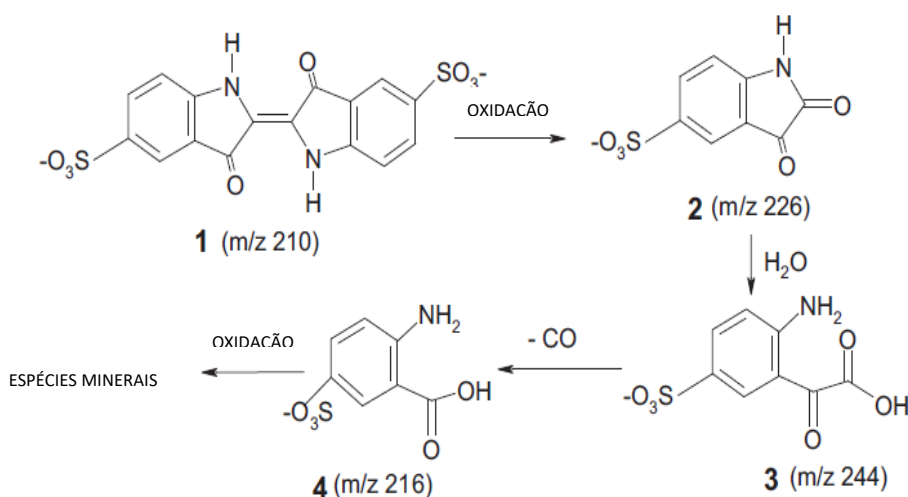
Os subprodutos formados a partir do uso da glicose também podem ter influenciado nos valores de DQO, pois de acordo com Ikeda et al., (2006), ao utilizarem fonte de carbono para síntese de biomassa, os fungos produzem metabolitos que podem ser acumulados no interior das células ou excretados. Assim, esses metabólitos teriam sido computados aos valores de DQO aqui encontrados.

A influência destes subprodutos, oriundos do consumo da fonte de carbono, como os ácidos orgânicos, nos valores de DQO também foram relatados por Silva et al.,(2013) que estudaram o tratamento de efluentes da indústria de laticínios em reatores em bateladas sequenciais com *Aspergillus niger* AN400 imobilizado em espumas de poliuretano. Em seu trabalho, a sacarose (0,1 g/L) foi o cossubstrato empregado. O sistema mostrou-se eficiente na remoção de matéria orgânica carbonácea com picos remoção de 71%, contudo também foi observado o incremento de DQO em alguns ciclos, sendo estes resultados justificados pela presença da sacarose em concentração elevada e pela excreção de subprodutos originados a partir do consumo da sacarose.

Além dos subprodutos originados do metabolismo fúngico a partir do consumo da glicose, há ainda os metabolitos provenientes da ruptura da molécula do corante. Dentre os subprodutos oriundos da decomposição do índigo carmim a partir da ação de enzimas lacase produzidas pelos fungos, as quais rompem sua complexa moléculado índigo carmim, são citados o isantin e o ácido antranílico (CAMPOS et al., 2001).

Em seu estudo Campos et al., (2001) verificaram a degradação de índigo por meio da lacase purificada oriunda do *Trametes hirsuta* e do *Sclerotium rolfsii*. Foi observado que todas as lacases possuem habilidade para oxidar o índigo carmim a isatin. Esse produto intermediário da degradação do corante em estudo também foi relatado por Li et al, (2015) utilizando o *Bacillus sp.* MZS10 para descolorir do índigo carmim. Dessa forma, a geração de subprodutos pode justificar a redução da eficiência de DQO ocorrida na pesquisa, impossibilitando a remoção total de DQO. Uma provável rota da oxidação do índigo até o isatin e desde ao ácido antranílico é apresentada na Figura 15 abaixo.

Figura 15 - Rota da oxidação do corante índigo carmim a isatin



Fonte: Zaied et al., (2011).

Os principais produtos intermediários formados a partir da degradação do corante índigo carmim são o isatin e o ácido isatin sulfônico, formados a partir da quebra da ligação dupla entre carbono, formando o isatin, que é rapidamente convertido a ácido isatin sulfônico por adição da água e formação da ligação dupla entre o carbono e o oxigênio, através de processo oxidativo. (LI et al., 2015; ZAIED et al., 2011)

Por outro lado, segundo Li et al., (2015), a capacidade de descoloração do índigo carmim pela ação do *Bacillus sp.* MZS10 sugeriu uma nova rota para a formação desses produtos intermediários, uma vez que a descoloração dependeu da atividade enzimática do NADP desidrogenase, a qual poderia reduzir a ligação $C=N$. Assim, indagou-se que

a descoloração por *Bacillus* sp.MZS10 era um processo de redutivo envolvendo a redução da ligação C=C e a ligação dupla entre o carbono e oxigênio C=O do índigo, levando a formação da ligação carbono hidrogênio (-CH) que por fim, conduziu a formação do ácido isatin sulfônico.

No que diz respeito a variação de pH, este manteve-se na faixa ácida durante todos os ciclos operacionais do estudo conforme é apresentado na Figura 16. Segundo Griffin (1994), o pH ótimo para o desenvolvimento de vários fungos encontra-se na faixa entre 4,0 e 6,0, propício para a atuação adequada das enzimas produzidas.

O valor médio do pH afluente ao reator e após a acidificação foi de $5,0 \pm 0,05$ com máxima de 5,05 (ciclos 3,4 e 10) e mínima, de 4,9 (ciclo 11). Após 24 horas de tempo reacional, foi observado decréscimo deste parâmetro, registrando-se valor médio de pH de 2,63, com máximo e mínimo de 3,1 e 1,84, nos ciclos 6 e 1, respectivamente. Para o encerramento dos ciclos, após 48 horas de operação, o valor do pH pouco se alterou, registrando-se média de $2,57 \pm 0,36$, com máxima de 3,33 e mínima de 1,9 para os ciclos 5 e 1, respectivamente.

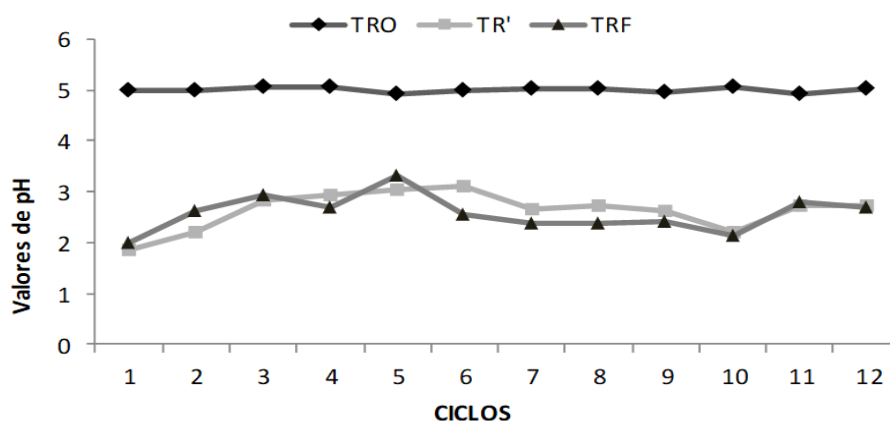
Embora tenha ocorrido aumento nos valores de pH, em alguns ciclos, ao findar as 48 horas em relação aos valores de 24 horas, não se pode afirmar que houve tendência de aumento do valor deste parâmetro, uma vez que o sistema se comportou de modo equivalente, já que a diminuição nos valores de pH entre 24 e 48 horas foi registrada nos 5 ciclos operados, enquanto nos outros 7 ciclos foi registado o aumento dos valores.

Corroborando, quando observada por ciclos individuais a diferença de valores é menor que quando comparada com as médias do sistema, tal diferença é tão pequena que se pode afirmar que, na realidade o valor de pH manteve-se constante no período entre 24 e 48 horas, em alguns ciclos, como no ciclo 11, no qual o pH aumentou de 2,7, em 24 horas, para 2,8, em 48 horas e no ciclo 12, no qual o pH manteve-se em 2,7, de 24 para 48 horas respectivamente.

Os resultados obtidos mostraram que a remoção do corante foi acompanhada do decaimento dos valores de pH, tanto no tempo de 24 horas (TR') como na saída pós 48

horas (TRF), por exemplo no ciclo 8. Neste ciclo houve maior eficiência de remoção de índigo carmim e também o maior decaimento de pH, registrando-se percentuais remoção do corante de 73% (24 h) e 93% (48 h) e decaimento no pH, de 5,03 para 2,74, em 24 horas, e 2,39, ao final do ciclo.

Figura 16 - Valores de pH ao longo dos ciclos operacionais do reator com biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium* operado em semi-bateladas – 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

A manutenção dos valores de pH na faixa ácida ao longo do tempo de ciclo pode está relacionada à presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, oriundos da degradação da molécula do corante e da presença da glicose no meio (ANDRADE, 2013). Ainda, de acordo com Asgher et al., (2008), os fungos de podridão branca apresentam melhor crescimento na presença de fontes de energia prontamente disponível, como glicose, assim como, na produção em maior quantidade de enzimas e metabolitos secundários, como os ácidos orgânicos, com a presença de um cossustrato no meio. A formação desses ácidos orgânicos, acarreta o decréscimo nos valores de pH, o que justificaria os valores encontrados nesta pesquisa.

Outro aspecto interessante é que a permanência do pH na faixa ácida no meio também favorece o processo de adsorção do corante, conforme relatado no estudo de Khelifi et al., (2013), os quais utilizaram biomassa morta de *Aspergillus alliaceus*, na descoloração do índigo carmim (100 mg/L), com o pH variando 1 a 8. Os resultados

obtidos pelos autores também indicaram que as melhores remoções (99%) ocorreram em meio ácido, com pH entre 2 e 4, após 240 minutos de tratamento.

Este resultado pode ser justificado pelas interações intermoleculares não covalentes que ocorrem entre o corante e adsorvente estudado. Em valores de pH elevados, a partir de pH 7, o índigo carmim encontra-se desprotonado e as forças eletrostáticas de repulsão podem desfavorecer a adsorção. O contrário ocorre em valores de pH baixos, nos quais o corante está protonado e, portanto, pode interagir com os grupos de carga negativa do adsorvente (ALMEIDA et al., 2014).

Em Zang et al., (2017) estudando a capacidade de adsorção do farelo de trigo na remoção de azo corantes (*Acid Red 18*, *Acid Orange 7* e *Acid Black 1*) – 50mg/L- observou que a maior taxa de adsorção dos corantes ocorreu com o pH em torno de 3. De acordo com os autores o pH pode afetar a carga superficial do adsorvente, de modo que quando o pH se encontra na faixa ácida, mais prótons estão disponíveis nas superfícies do adsorvente, favorecendo à atração eletrostática entre os ânions do corante e os sítios carregados positivamente do adsorvente em estudo, o farelo de trigo. Já em pH mais elevado o farelo de trigo poderia se encontrar carregado negativamente, o que seria desfavorável ao processo de adsorção dos corantes.

Assim como no presente estudo, outros autores obtiveram melhores resultados de remoção de corante quando o pH do meio encontrava-se na faixa ácida, como Pereira et al. (2010) que alcançaram maior remoção dos corantes *Remazol Brilliant Blue*, *Reactive Yellow 145* pelo fungo *Lentinula edodes* na condição ácida, em pH 5, com eficiência de 100% para RBB e de 73% para o *Reactive Yellow 145*, os quais apresentaram decaimento de eficiência com a mudança do pH para 9, com eficiência de 86% e 41%, respectivamente.

No que diz respeito a remoção de compostos nitrogenados o tratamento proposto foi promissor, sendo registrados consideráveis percentuais de remoção das parcelas nitrogenadas em todos os ciclos operacionais estudados.

Com relação ao nitrogênio amoniacal, a eficiência média de remoção do sistema foi de $87\pm 11\%$, com máxima de 97% (ciclo 10) e mínima de 60% (ciclo 12). A

concentração total afluente ao reator foi de 59 ± 8 mg/L, enquanto a concentração média efluente foi de $7,7 \pm 6,8$ mg/L (Figura 17).

Quanto à remoção do nitrato, a eficiência média de remoção foi de $91 \pm 9\%$, com máximas de 100%, nos ciclos 4 e 10. Em termos de concentração a média afluente ao tratamento foi de $5,67 \pm 0,69$ mg/L e de $0,49 \pm 0,5$ mg/L para a média efluente ao reator.

No que se refere ao nitrito, a eficiência de remoção alcançou a média de $81 \pm 11\%$, máxima de 96%, no ciclo 11 e mínima de 62%, no ciclo 4. Em termos de concentração a média afluente foi de $3,18 \pm 0,76$ mg/L e a efluente ao reator foi de $0,55 \pm 0,36$ mg/L.

Nas Figuras 17, 18 e 19 são representadas as remoções dos compostos nitrogenados ao longo dos ciclos estudados junto com a eficiência do sistema, sendo que nas Figuras 17, 18 e 19 são apresentadas as remoções de amônia, nitrito e nitrato, respectivamente.

Como pode ser visto com os dados apresentados e nas Figuras 17, 18 e 19 de todas as parcelas nitrogenadas analisadas no estudo as remoções de todas as frações foram promissoras, com percentual de $87 \pm 11\%$ para amônia, seguida do nitrito ($81 \pm 11\%$) e do nitrato ($91 \pm 9\%$).

A disponibilidade e reaplicação de glicose ao meio basal pode ter colaborado a maior remoção de nitrogênio amoniacal, uma vez que os íons amônio, armazenados no interior da célula fúngica, reagem com a glicose para formar glucosamina, liberando H^+ para o meio (PAPAGIANNI; WAYMAN; MATTEY, 2005), o que consequentemente implica na redução do pH no meio, conforme aconteceu no presente estudo.

É também reportado que a amônia, além de ser a parcela prontamente utilizável pelos fungos, é ainda reguladora da assimilação de nitrogênio, de forma que sua presença outras fontes de nitrogênio podem ter sua utilização inibida (FOSTER, 1949). Contudo, no presente estudo a presença de nitrogênio amoniacal não conteve o uso de outras parcelas nitrogenadas, conforme com os dados supracitados, de modo que se pode afirmar que houve remoção simultânea dos compostos nitrogenados no reator.

A remoção de amônia por fungos também foi relatada por Liu et al., (2016), o qual visavam a remoção desse composto por *Paecilomyces variotii* de esterco oriundo da avicultura. No experimento foi testado a melhor temperatura, pH, fontes de carbono e relação C/N em reatores aerados em batelada para otimização do processo de nitrificação. A melhor condição encontrada para o fungo, segundo os autores, foi com a presença de glicose no meio e pH variando da faixa ácida a neutra, em temperatura de 25-37°C. Ainda, de acordo com os autores, a presença de uma fonte primária de carbono no meio é muito importante, uma vez que esta influencia no processo de remoção da NH_4^+ .

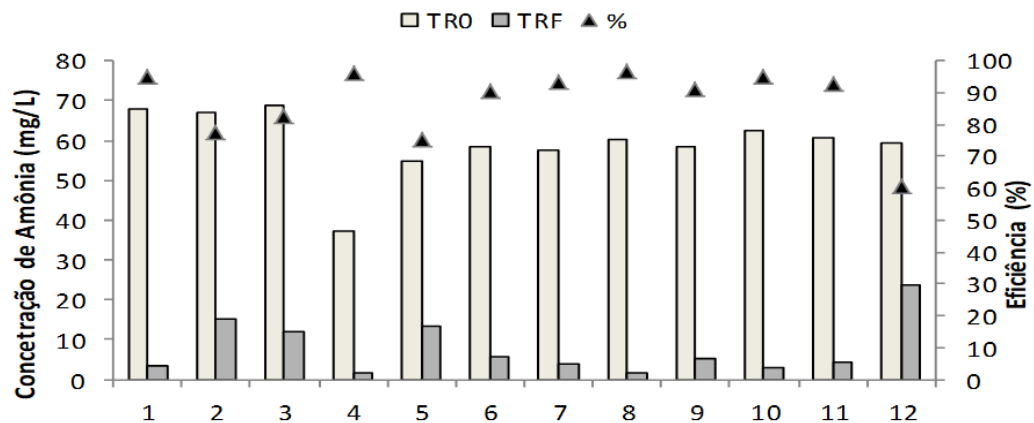
Novaes (2011), estudando a viabilidade da aplicação de fungos no tratamento da manipueira em reator contínuo operando sob três condições (aerada, não aerada e não aerada restrito) foi observada a elevação da concentração de nitrogênio amoniacal nos meios, sendo essa produção relacionada diretamente ao consumo de NO_3^- e à amonificação. Notou-se ainda, que a remoção de nitrato foi interrompida quando a concentração de amônia aumentou no meio, de 100 mg/L para 400 mg/L, que provavelmente representa a concentração limitante, e a partir deste valor houve inibição do sistema desassimilatório do nitrato. Diferente dos resultados aqui encontrados, uma vez que houve a remoção simultânea desses compostos, dado que a amônia no meio não se apresentou em concentração tão alta, o que conseqüentemente não inibiu o sistema desassimilatório do nitrato, propiciando a remoção de ambos os compostos nitrogenados.

A habilidade fúngica de consumo simultâneo de compostos nitrogenados também foi relatada por Andrade (2013) que ao empregar *Phanerochaete chrysosporium* para remoção de corante vermelho do congo em reatores em series operados em bateladas sequenciais, R1 e R2, operando com 1g/L de glicose em ambos os reatores, com o reator R2 sendo responsável pelo pós-tratamento do efluente do reator 1. O sistema (R1+R2) alcançou a remoção de média 74% para o nitrato e de 83% para a amônia. Os resultados aqui encontrados foram superiores aos do autor acima, possivelmente, devido a menor complexidade da molécula do corante índigo carmim em relação ao vermelho do congo.

Embora, Andrade (2013) tenha atribuído esse resultado a versatilidade do *P. chrysosporium* em consumir ambas as fontes de nitrogênio, esta, não é uma habilidade restrita a essa espécie fungica, uma vez que, de acordo com Sangtiew e Schmidt (2002), espécies como *Aspergillus niger* são capazes de utilizar, simultaneamente, nitrato e amônia, ainda que a velocidade de consumo de nitrogênio amoniacal seja superior à de nitrato.

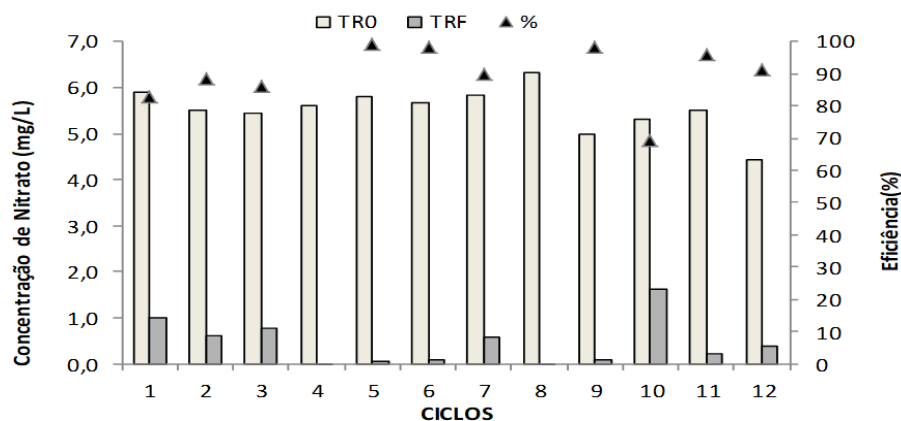
Dessa forma, pode-se entender que o arranjo do fungo *Phanerochaete chrysosporium* imobilizado em reator operado em semi-bateladas com adição de glicose é uma proposta promissora na remoção de nutrientes do meio.

Figura 17 - Remoção de amônia ao longo dos ciclos operacionais estudados em 48 horas- 1ª Etapa



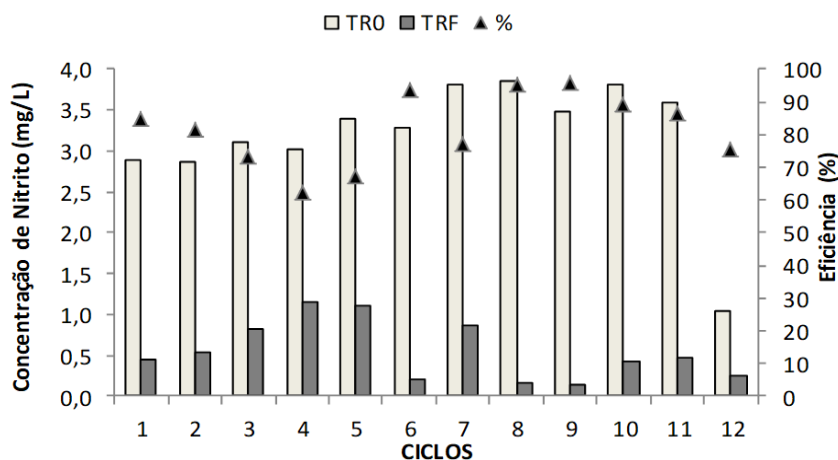
Fonte: Autora (2017).

Figura 18 - Remoção de Nitrato ao longo dos ciclos operacionais estudados em 48 horas- 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Figura 19 - Remoção de nitrito ao longo dos ciclos operacionais estudados em 48 horas- 1ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

No tocante aos resultados da contagem de colônias microbianas observou-se a participação efetiva dos fungos na degradação do índigo carmim. No final da operação do reator, constatou-se que a população fúngica era quase o dobro da bacteriana, com 1.365.000 UFC/mL e 710.000 UFC/mL, respectivamente, para fungos e bactérias.

Outro fato que endossou a participação efetiva da comunidade fúngica predominante no meio foi que, na presença de bactérias, poderia haver aumento na

concentração do nitrato no meio, uma vez que as mesmas realizam nitrificação, conversão da amônia a nitrito e deste ao nitrato, o que resultaria na elevação da concentração do nitrato (SANTOS et al., 2015). Porém, isto não ocorreu no presente estudo, sendo a remoção de nitrato de 91%, atribuída à atividade desassimilatória de nitrato realizada pelos fungos, na qual o nitrato é reduzido a nitrito e este a amônio (GRIFFIN, 1994) que é então utilizada pelos mesmos.

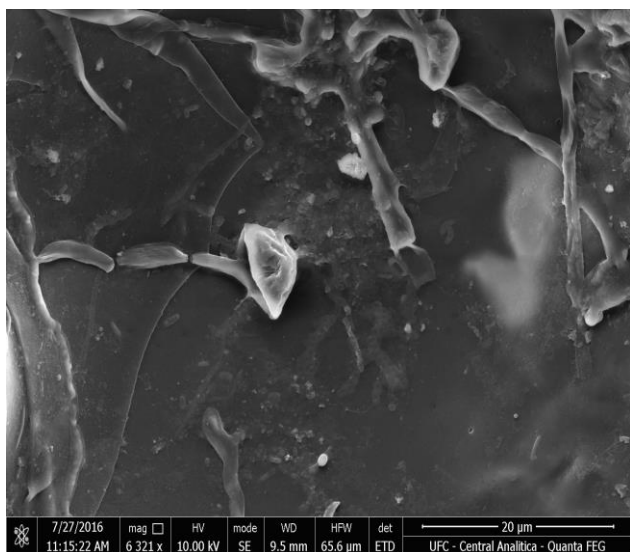
Embora a manutenção de condições assépticas não tenha sido objetivo do estudo por não corresponder às condições reais, foi adicionado ao meio antibiótico a fim de se controlar minimamente a proliferação de bactérias no reator, uma vez que esta população poderia inibir a atividade enzimática dos fungos, o que aparentemente não ocorreu pelos resultados aqui apresentados.

Por outro lado, a presença de bactérias no meio formando um consórcio microbiano pode ser positiva para o processo de biodegradação das complexas moléculas dos corantes têxteis (CORTAZÁR-MARTINEZ et al., 2012).

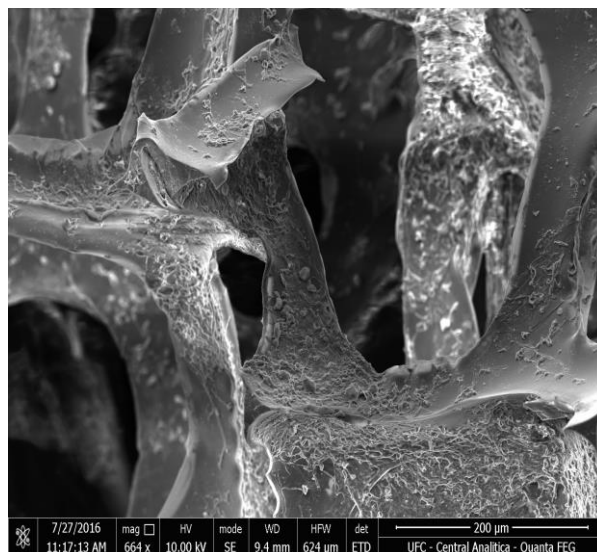
De acordo com Dias et al., (2013), a combinação de fungos e bactérias é viável para a remoção de substâncias complexas de um efluente, uma vez que as culturas puras possuem capacidade limitada de metabolização de compostos orgânicos, além de necessitarem de condições estéreis. Ainda, segundo Dias et al., (2013), a coexistência de fungos e bactérias no meio sugere interações físicas que podem ser importantes para melhorar a degradação biológica.

As imagens abaixo, feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), reforçam tanto a predominância da comunidade fúngica, observando-se ainda a formação de hifas septadas, característica do crescimento filamentos (B) em relação à comunidade bacteriana no reator com estruturas de cocos e bacilos(C), como também apresenta de que forma os micro-organismos se aderiram ao material suporte (D). Percebe-se ainda, que fungo ocupou todos os espaços da espuma (A), não se restringindo a superfície do meio suporte, de modo que se pode inferir, a partir da Figura 20, que a espuma de poliuretano foi um bom suporte, apresentando excelente área superficial para a formação de biofilme.

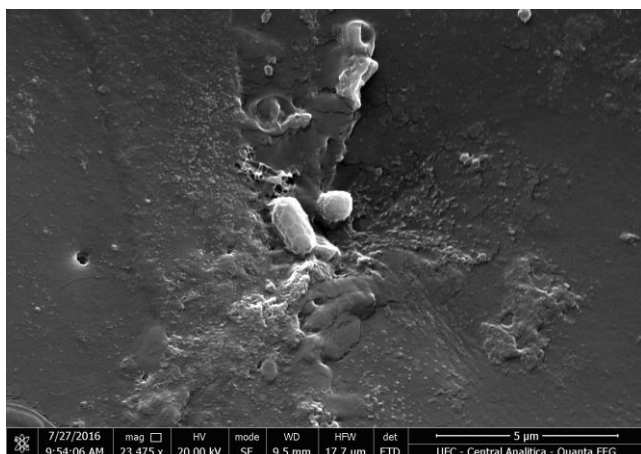
Figura 20 - Imagens dos micro-organismos imobilizados em espuma de poliuretano - 1ª Etapa



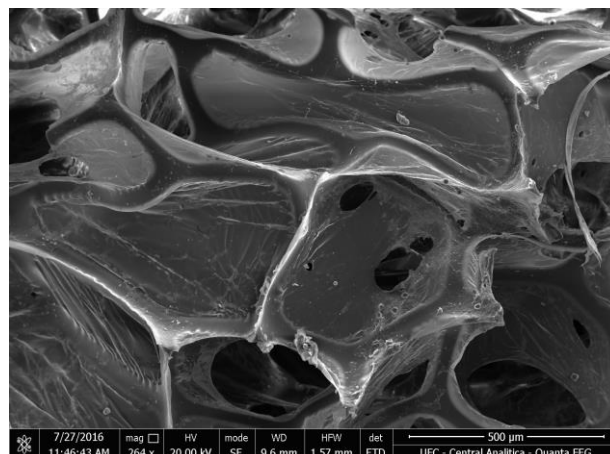
(A)



(B)



(C)



(D)

Fonte: Autora (2017).

A fim de verificar a qualidade dos dados obtidos após o período coleta foi realizado o enquadramento dos valores dos parâmetros aqui obtidos com as suas respectivas normas reguladoras de padrão de lançamento de efluentes industriais. Dessa forma foi construída a seguinte Tabela 7.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros obtidos e padrões de lançamento direto de efluentes não sanitários em corpos hídricos - 1ª Etapa

PARAMÊTRO	MÉDIA AFLUENTE	MÉDIA EFLUENTE	PRADÃO DE LANÇAMENTO	NORMA REGULADORA
Amônia	59,44 mg/L	7,73 mg/L	20 mg/L	Nª430/2011 CONAMA
			5 mg/L se pH >8 ¹	Nª 02/2017 COEMA
pH	5,0	2,57	5 a 9	Nª430/2011 CONAMA
				Nª 02/2017 COEMA
Cor	Colorido	Virtualmente imperceptível	Virtualmente imperceptível	Nª357/2005
				Nª 02/2017 COEMA
DQO	1033 mg/L	220 mg/L	200 mg/L	Nª 02/2017 COEMA

Fonte: Autora (2017).

No que diz respeito a amônia, de acordo com a Resolução de N° 430 do CONAMA e com a Resolução N° 02/2017 do COEMA, somente poderão ser lançados no corpo receptor efluentes que obedeçam às condições e padrões previstos nas resoluções, de modo que, para o parâmetro nitrogênio amoniacal total, a concentração máxima permitida é de 20 mg/L para qualquer tipo de fonte poluente, ficando os resultados aqui obtidos dentro do que é estabelecido por lei, com valores bem abaixo do exigido com valor médio efluente de $7,73 \pm 6,8$ mg/L.

Apesar das boas remoções ocorrerem em pH ácido, o valor médio de 2,57, encontrado na presente pesquisa, ao final do tratamento proposto não atende as

¹ Segundo a resolução Nª 02/2017 do COEMA o padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal para efluentes com pH maior que 8 é de 5mg/L. Contudo, tal interpretação não cabe no presente trabalho visto que o efluente em estudo apresentou pH na faixa ácida.

condições e padrão de lançamento em corpos hídricos, segundo as resoluções do CONAMA (430/2011) e do COEMA (02/2017), que apontam para lançamento um valor padrão de pH entre 5 e 9. Contudo, isto é facilmente corrigido com a adição de alcalinizante no efluente final antes, de sua disposição no manancial, a fim de atender a legislação vigente.

Embora a Resolução N^a 430/2011 do CONAMA, que dispõe sobre condições e padrões de lançamentos de efluentes, não aponte um padrão para concentração mínima de corante ou cor para lançamentos de efluentes em corpos hídricos, a Resolução N^o 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, pode servir de base legal para avaliar a qualidade do efluente final quanto à essa exigência, quando estabelece que as águas doces devem ter como padrão para a manutenção da qualidade da água a quantidade de corantes provenientes de fontes antrópicas deve ser virtualmente ausentes. A resolução N^o 02/2017 do COEMA corrobora com a 430/2011 do CONAMA quando estabelece que para lançamento os efluentes devem possuir cor aparente com ausência virtual de corantes e pigmentos. Deste modo, foi possível visualizar a ausência de cor no efluente ao final dos ciclos operacionais, sendo o efluente enquadrado dentro do que está posto na lei.

A Resolução N^o02/2017 do COEMA estabeleceu que para lançamento de despejos líquidos industriais ou de qualquer outra fonte poluidora, deve-se atender aos padrões de qualidade dos cursos de água estabelecidos em função de sua classe, segundo seus usos preponderantes, bem como enquadrar seus despejos líquidos aos padrões de lançamento estabelecidos.

Logo, de acordo com a portaria supracitada para a demanda química de oxigênio ficou estabelecido o padrão máximo de 200 mg/L, desse modo os resultados aqui obtidos quase se enquadraram no padrão exigido. Ao final da operação os ciclos apresentaram em média DQO de 220 mg/L, se aproximando bastante do padrão de lançamento exigido, com máxima de 449 mg/L (ciclo 5) e mínima efluente 10 mg/L (ciclo 2). Dos 11 ciclos estudados, apenas em três foram registradas concentrações de DQO efluente bem acima do padrão de lançamento, enquanto outros dois ficaram bem próximos e 6 em ciclos a concentração efluente obtida foi menor que o padrão exigido.

Assim, durante o período operacional, verificou-se que 44% dos ciclos estavam dentro do padrão de lançamento (mínima de 10 mg/L e máxima de 160 mg/L), 33% se aproximaram do padrão (máxima de 288 mg/L e mínima de 263 mg/L) e, 44% (máxima de 581 mg/L e mínima de 495 mg/L) destes não se enquadraram no valor máximo exigido por lei para o lançamento de efluente industrial.

SEGUNDA ETAPA – Operação em Batelada Sequencial

Os valores médios com seus respectivos desvios padrões obtidos na segunda etapa de operação do reator biológico estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios obtidos durante a operação do reator em batelada sequencial- 2ª Etapa

PARÂMETRO	TR ₀ (mg/L)	TRF (mg/L)	EFICIÊNCIA (%)
Corante	20,4± 0,40	14,4± 5,37	30±26
pH	4,99± 0,02	3,01 ± 0,40	ND*
DQO	4065± 220	1315± 284	67±8,0
Amônia	2,08± 0,09	1,03± 0,08	50±2,3
Nitrito	1,10± 0,31	0,81± 0,38	27±30
Nitrato	5,67± 0,79	1,90±1,21	65±23

ND* Não determinado

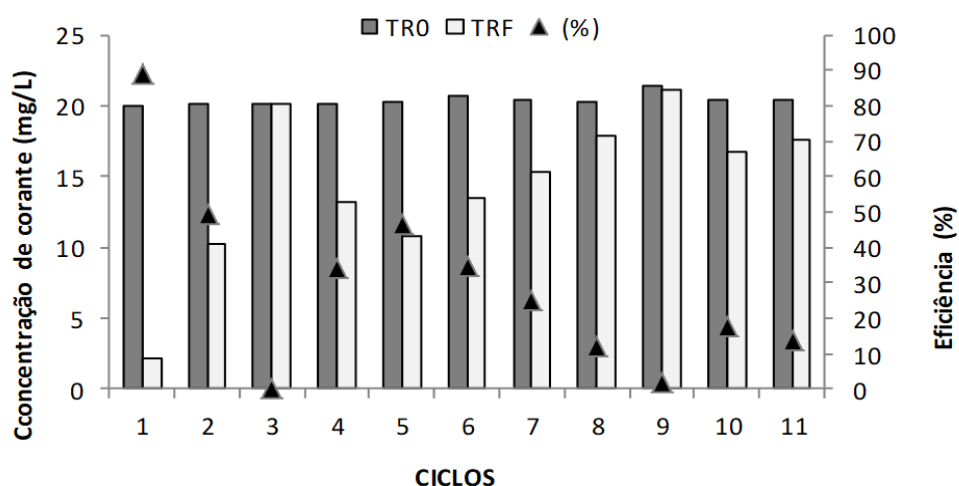
Autora (2017).

Diferentemente da primeira etapa de estudo, a segunda etapa não apresentou resultados satisfatório na remoção do corante, bem como houve declínio na eficiência de remoção de matéria orgânica, medida em termos de DQO, e na remoção dos compostos nitrogenados. Os valores de pH permaneceram na faixa ácida durante todo o período de operação.

Nas condições nutricionais impostas - sistema de bateladas sequenciais-, o reator biológico não proporcionou bons resultados na remoção de índigo carmim, pois para a concentração média afluente de $20,4 \pm 0,40$ mg/L, chegou-se apenas efluente final com $14,4 \pm 5,37$ mg/L, representando eficiência média de $30 \pm 26\%$ de remoção do corante. A menor eficiência de remoção registrada ocorreu no ciclo 3 (0,4%), seguida do ciclo 9 (2%). As melhores percentuais de remoção foram registrados nos ciclos 2 e 5 com 49% e 47%, respectivamente.

Na Figura 21 são observadas as concentrações iniciais e finais do corante, bem como as respectivas eficiências de remoção do poluente ao longo dos ciclos de operação. Verificou-se ainda que, além da baixa remoção do corante, o reator biológico não alcançou estabilidade no tratamento durante o período de estudo.

Figura 21 - Remoção de corante Índigo carmim ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas- 2ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Vale ressaltar que durante esses ciclos que apresentaram certa estabilidade, a eficiência média de remoção de corante foi de 23,7%, para os primeiros três ciclos, e de 14,9%, para os últimos dois ciclos.

Apesar da baixa eficiência de corante registrada, de acordo com os testes de adsorção realizados a atuação da comunidade fúngica foi a principal via de remoção. Conforme esses cálculos, na segunda fase de operação, o reator recebeu 902 mg de

massa de corante, após o tratamento, 263mg de massa de corante foi removida. Desse valor, 47,34 mg ficou adsorvido na espuma de poliuretano e 7,12 mg de corante foi adsorvido pelo micélio fúngico.

Nota-se a diferença de comportamento do reator frente à mudança de operação, visto que, quando operado em semi-bateladas, na primeira fase, com a adição de glicose (0,5 g/L) após 24 horas de tempo reacional, os resultados obtidos para remoção do corante foi muito superior aos resultados encontrados aqui, na segunda etapa. Tal fato é apoiado pelas eficiências registradas durante as duas fases de operação, onde a primeira etapa apresentou média de remoção em 24 horas de $72 \pm 17\%$, enquanto a eficiência média efluente em 48 horas na segunda etapa foi de $30 \pm 26\%$. Resultados tão diferentes dentre as etapas para a mesma concentração de poluente afluente, permite considerar a hipótese de que a ausência da readição da glicose resulta no aumento de reações entre os subprodutos formados em 24 horas e a partir destas pode ocorrer toxicidade no meio, de modo que tal cenário comprometeria o processo nas próximas 24 horas.

Embora a remoção de corante não tenha apresentado percentuais mais elevados, quanto a DQO, constatou-se que o percentual de remoção foi superior a remoção do indigo carmim. Possivelmente, o fungo optou por consumir a glicose, uma fonte de carbono de fácil assimilação, que o poluente disposto no meio, de maior complexidade molecular.

Ou ainda, na ausência da readição do cossubstrato o *Phanerochaete chrysosporium*, possivelmente, tentou consumir de forma inábel os subprodutos, reproduzindo a menor eficiência de DQO encontrada dentre as etapas estudadas. Tal fato é reforçado quando comparado com a primeira etapa, com adição da glicose em 24 horas, onde houve o consumo tanto de glicose como de corante, de modo que a presença contínua do cossubstrato proporcionou a manutenção das interações ocorridas nas primeiras 24 horas até o tempo reacional final da semi-batelada, de modo que os subprodutos foram melhor assimilados, apresentando resultados satisfatórios de remoção de DQO.

A presença do cossubstrato faz-se importante para a manutenção do metabolismo do *Phanerochaete chrysosporium*, uma vez que a glicose induz a produção

de enzimas lignolíticas (ANSARI et al., 2017), além de ser requerida pelos fungos durante o processo de descoloração da água residuária sintética de modo mais eficiente (Pakshirajan; Kheria, 2013).

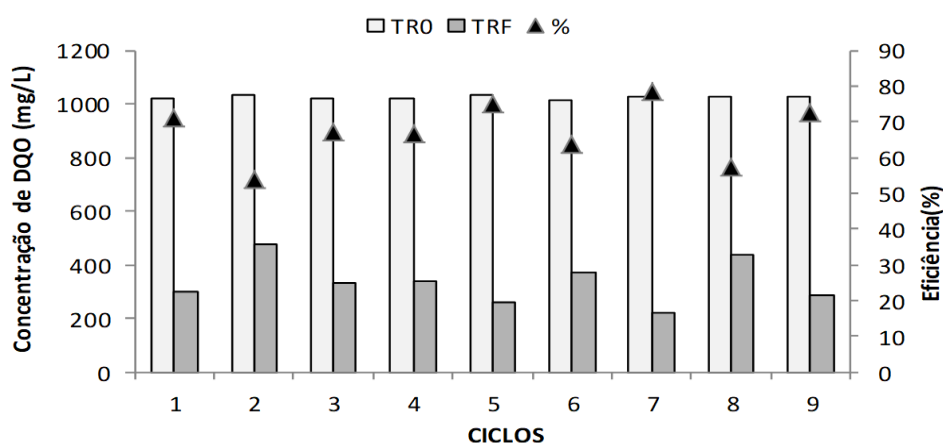
Contudo, a concentração do cossubstrato no meio deve auxiliar o processo de biorremediação, sem limitá-lo, de modo a não se tornar uma fonte de carbono concorrente ao poluente. Segundo Ansari et al., (2017), a concentração inadequada de glicose no meio causa efeito inibitório sobre a descoloração, visto que este composto é um substrato que pode ser oxidado pela peroxidase e dessa forma, podem vir a competir com a oxidação do corante.

Na primeira etapa desse estudo, foi observado que, após as primeiras 24 horas de operação e com a reaplicação da glicose (0,5 g/L) no meio, verificou-se que esta atuou como cometabólito, promovendo maiores degradações ou rupturas na molécula de corante presente e, possivelmente, dos subprodutos, sendo assim benéfica ao tratamento. Na etapa II, não ocorreu a reaplicação da glicose, de forma que não ocorreu o mesmo comportamento, o que esclareceria os valores de DQO, visto que para esse parâmetro foi obtido melhor remoção em face a remoção do corante na primeira etapa.

A concentração média de DQO afluyente ao tratamento foi de 1022 ± 6 mg/L, enquanto a concentração média efluente foi 336 ± 83 mg/L, representando uma eficiência de $67 \pm 8\%$.

A maior remoção de matéria orgânica foi registrada no ciclo 7 (79%) (Figura 22), apresentando concentração média afluyente de 1024 mg/L e concentração media efluente de 218 mg/L, enquanto que a remoção menos expressiva ocorreu no ciclo 2 (54%), sendo 1032 mg/L e 475 mg/L para concentração afluyente e efluente, respectivamente.

Figura 22 - Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, ao longo dos ciclos operacionais - 2ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

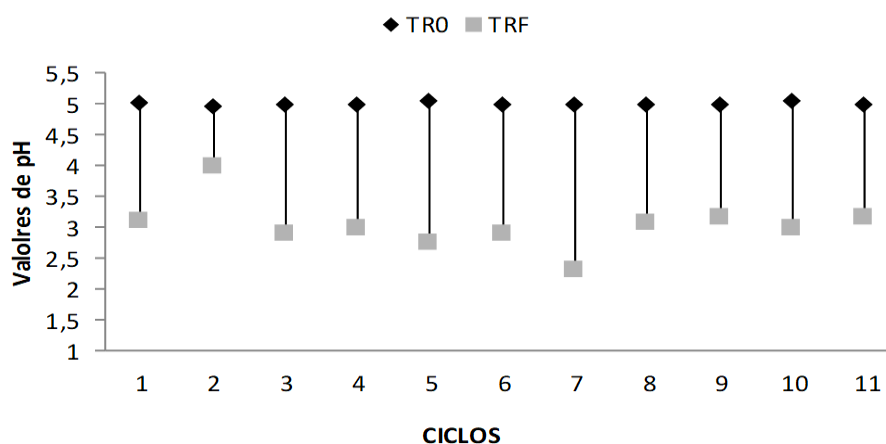
Na Figura 23 são apresentados os valores do potencial hidrogeniônico ao longo dos 11 ciclos operados na segunda fase do estudo. Assim como na primeira fase, foi mantida a condição do pH em torno do 5 para a água residuária sintética afluyente ao reator biológico, de modo que a média afluyente foi de $4,99 \pm 0,02$. Observou-se que houve decaimento do valor de pH em todos os ciclos operacionais, sendo a média efluente de $3,01 \pm 0,40$.

De acordo com Senthilkumar; Perumalsamy; Prabhu (2014), as enzimas lignolíticas excretadas pelos fungos apresentam atividade máxima em pH ácido, e os fungos de podridão branco apresentam alta eficiência de degradação de efluentes coloridos com o pH entre 5 e 7. Por outro lado, o pH do meio pode afetar tanto a estabilidade como a produção de peroxidases, em Ansari et al., (2017) a adição de glicose no meio aumentou a descoloração do *Reactive Red 198* e *Reactive Black 5* ao passo que aumentou a atividade enzimática da manganês peroxidase através da redução do pH, estando em torno de 4. Ainda, de acordo com Pazarlioglu, Urek e Ergun (2007) para a produção de manganês peroxidase por *P. chrysosporium* o valor ótimo do pH no meio é em media de 4,5, de forma a atingir a atividade máxima enzimática.

O valor médio de pH aqui encontrado se encontra abaixo dos valores ótimos para a atividade enzimática colocada na literatura, de modo que, o meio com maior acidez pode ter inibido ou prejudicado a produção e/ou excreção de enzimas que

normalmente são produzidas pelo *P. chrysosporium*, o que pode ter comprometido a eficiência do sistema de tratamento proposto, uma vez que os valores de remoção do corante não foram satisfatórios nessa etapa do estudo.

Figura 23 – Valores de pH ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas- 2ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

A diminuição do valor inicial do pH também foi relatado por Gou *et al.*, (2009) em seu trabalho. Os autores observaram que o pH ideal para remoção de 100 mg/L do corante Reactive Brilliant Red X-3B por *Penicillium* sp foi entre 4 e 5, apresentando 57% de eficiência em 45 horas de tempo reacional.

Segundo Liu *et al.*, (2016), a manutenção do pH na faixa ácida no meio é benéfica ao crescimento dos fungos, podendo favorecer a remoção de corantes por via adsorptiva, com a adsorção do mesmo ao micélio uma vez que em pH baixo o corante encontra-se protonado podendo interagir com as cargas negativas do adsorvente. Em seu estudo, o meio acidificado em pH 5, favoreceu a formação de *pellets* de *Penicillium SP L1* para remoção, via adsorção micelial, dos corantes *fuchsin basic* (45%), *crystal violet* (64%) and *brilliant green* (35%), na concentração de inicial de 50 mg/L. Além disso, esses autores também relataram que a diminuição do valor do pH inicial no meio também seria resultado de possível geração de subprodutos de caráter ácidos formados a partir do crescimento fúngico, o que provavelmente ocorreu no presente estudo.

Ao adicionar 1 g/L de glicose ao meio, este açúcar, por ser fonte de fácil assimilação, também teria contribuído para a diminuição do pH, uma vez que durante o

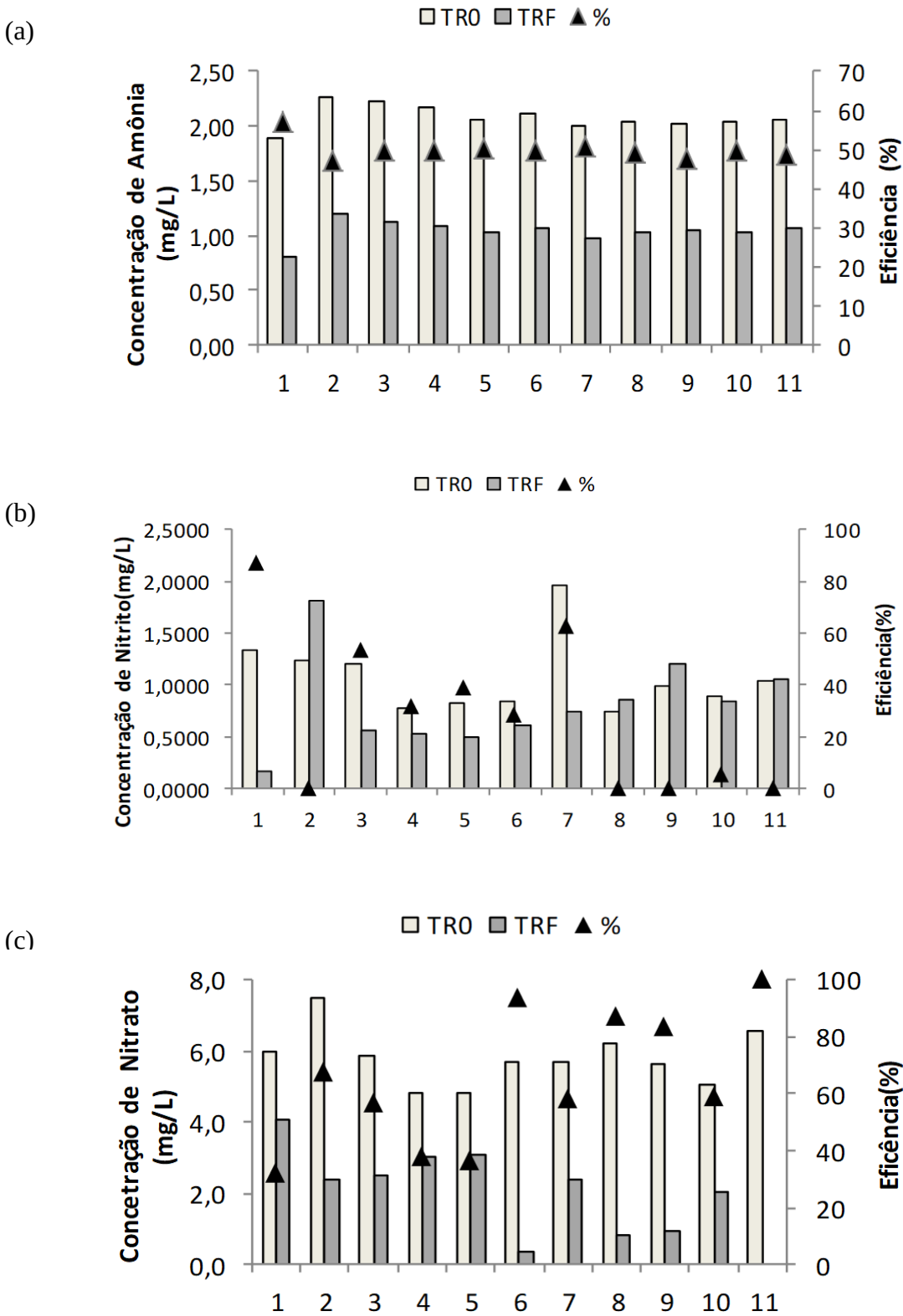
metabolismo aeróbio há a formação de ácido pirúvico a partir da ruptura da molécula de glicose (PANHOTA, 2002). Ainda, de acordo com Assadi e Jahangiri (2001), com o consumo da glicose há uma maior produção de ácidos orgânicos, cuja excreção ocasiona a diminuição do pH no meio, o que ratificaria os valores aqui apresentados.

Em relação aos compostos nitrogenados, houve remoção de todas as frações monitoradas no reator. A remoção mais expressiva foi a de nitrato, com 65%, seguida de amônia, com 50% e nitrito com 27% de eficiência. Na Figura 24 a, 24 b e 24 c são apresentados as variações de amônia, nitrito e nitrato, respectivamente, durante a operação do reator na Etapa 2.

No que concerne a amônia, concentração afluenta ao reator foi de $2,08 \pm 0,09$ mg/L e a concentração efluente foi de $1,04 \pm 0,08$ mg/L. Durante todos os ciclos operacionais a remoção de amônia se manteve estável, tanto que o percentual máximo de remoção e o percentual mínimo não ficaram valores tão distantes, com máxima de 57% no primeiro ciclo e mínima 47% no ciclo 9.

Já a remoção de nitrato e nitrito não foi tão estável. O nitrato apresentou concentração afluenta de $5,67 \pm 0,8$ mg/L e $1,90 \pm 1,21$ mg/L de concentração efluente. As eficiências de remoção variaram de 32%, no ciclo 1, a 94% no ciclo 4 e 100% no ciclo 11. Em relação ao nitrito, composto intermediário da oxidação da amônia, esse se apresentou em concentrações muito baixas, com média de $1,10 \pm 0,31$ mg/L afluenta ao tratamento e $0,81 \pm 0,38$ mg/L para concentração efluente ao tratamento, havendo ciclos nos quais foram registrados o aumento desse composto no meio, como no ciclo 2, 8, 9 e 11. Já a remoção máxima ocorreu no primeiro ciclo, 87%, em termos de concentração nesse ciclo a remoção foi de 1,33 mg/L no afluenta para 0,17 mg/L no efluente.

Figura 24 - Remoção das parcelas nitrogenadas no reator biológico – 2ª Etapa



Fonte: Autora(2017).

Via de regra, a comunidade fúngica tem preferência pelo consumo de amônio pelo fato desta ser a forma de nitrogênio prontamente assimilável por esses organismos (GRIFFIN, 1994). Diante dos resultados encontrados, possivelmente ocorreu a desassimilação do nitrato no meio, sendo este convertido a nitrito e posteriormente a amônio.

De acordo com Hu et al., (2016), a remoção de nitrogênio amoniacal no meio ocorre, primeiramente, pela adsorção desse composto nas hifas dos fungos, especialmente o *P. chrysosporium*, posteriormente, ocorre, de forma mais lenta, a bisorção da amônia para o interior do micélio fungico, implicando na saturação dos sítios de adsorção superficial. Assim, quando se atinge a saturação superficial a remoção desse composto é atenuada. A menor remoção de amônia na presente etapa de estudo em relação aos outros compostos nitrogenados pode estar relacionada a menor concentração afluente desse composto, como a uma menor demanda de absorção desse nutriente pelo *Phanerochaete chrysosporium*, uma vez que o seu excesso pode reprimir o funcionamento do sistema enzimático.

Ainda, segundo Li e Kane (2008), por vezes ocorre a liberação de compostos nitrogenados anteriormente armazenados no interior dos fungos na forma de aminoácidos para o meio sendo estes decompostos a NH_4^+ , o que pode explicar a menor remoção de amônia em relação ao nitrato na presente pesquisa.

Diante dos resultados obtidos, os parâmetros em estudo foram comparados e enquadrados na legislação ambiental vigente a fim de qualificar se os valores alcançados estão em conformidade com o que preconiza a legislação.

Tabela 9 - Valores médios dos parâmetros obtidos e padrões de lançamento direto de efluentes não sanitários em corpos hídricos – 2ª Etapa

PARAMÊTRO	MÉDIA AFLUENTE	MÉDIA EFLUENTE	PRADÃO DE LANÇAMENTO	NORMA REGULADORA
Amônia	2,081±0,094	1,03± 0,08	20 mg/L 5mg/L se pH>8 ²	Nª430/2011 CONAMA Nª 02/2017 COEMA
pH	4,98±0,02	2,82±0,70	5 a 9	Nª430/2011 CONAMA Nª 02/2017 COEMA
Cor	Colorido	Virtualmente perceptível	Virtualmente imperceptível	Nª357/2005 CONAMA Nª 02/2017 COEMA
DQO	4065±22	1315±284	200 mg/L	Nª02/2017 COEMA

Fonte: Autora (2017).

Conforme observado na Tabela 9, a concentração final de amônia se encaixou no padrão de lançamento exigido tanto pela Resolução Nª02/2017 do COEMA como pela Resolução CONAMA Nª430/2011. Desde da concentração afluenta ao tratamento, esta já se encontrava conforme estabelecido por Lei, não saindo nenhum ciclo do padrão exigido, sendo esse resultado já era esperado , devido o balanço de massa total das concetrações de amônia, nitrito e natrato no meio.

Em relação a cor, apenas o ciclo inicial se encaixou na condição padrão determinada na Resolução Nª357/2005 e na Resolução Nª02/2017 COEMA, nos outros ciclos as remoções não foram suficientemente boas para atender o padrão de lançamento, de modo que podemos inferir que não houve a ruptura do cromóforo nos demais ciclos operacionais, permanecendo o efluente ainda colorido após o sistema de

² Segundo a resolução Nª 02/2017 do COEMA a padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal para efluentes com pH maior que 8 é de 5mg/L. Contudo, tal interpretação não cabe no presente trabalho visto que o efluente em estudo apresentou pH na faixa ácida

tratamento. Dessa forma, esse parametro não se encontrou em como em conformidade com a Lei.

No que diz respeito a demanda quimica de oxigênio, a mesma não atendeu ao padrão de lançamento, muito embora durante o periodo operacional alguns ciclos tenham apresentado concentração final próxima ao valor padrão de descarte, como nos ciclos 9, com concentração final de 284mg/L e no ciclo 7, com 218mg/L, o qual se aproximou bastante do padrão de lançamento. Esse resultado, possivelmnete está relacionado com a formação de subprodutos oriundos no metabolismo fungico, bem como da persistencia do corante, que não foi efetivamente removido do meio.

Quanto ao pH, devido ao pré-condicionamento de acidificação do meio estabelecido ao efluente sintético em estudo, junta ao próprio metabolismo fungico com produção de ácidos orgânicos, com conseqüente diminuição do pH, temos que a valor efluente ao tratamento encontrado nessa etapa do estudo não atendeu ao padrão de lançamento. Todavia, essa não conformidade pode ser prontamente resolvida por meio da adição de alcalinizantes no efluente antes da sua disposição final no corpo receptor.

Com a realização de microscopia no final da operação do reator, constatou-se que a população fúngica se encontrava em equilíbrio com a população bacteriana, visto que a quantidade de UFC/mL das comunidades valores médios próximos.

Averigou-se que o reator possuía 3.675.000 UFC/mL de fungos e 3.250.000 UFC/mL para a população bacteriana, modo que a população fungica foi 1,13 vezes maior que a população bacteriana. Esse proximidade entre as populações já era esperada, uma vez que, por problema de força maior, não foi adicionado antibiótico ao meio durante essa etapa de estudo.

Embora culturas mistas sejam uma alternativa interessante no processo de decomposição de compostos complexos, como os corantes (DIAS et al., 2013), a falta de controle sobre a população bacteriana pode ter interferido negativamente no processo de descoloração na atual etapa de estudo, sendo essa ingerência refletida nos valores de remoção do corante.

Na primeira etapa do estudo, na qual houve adição de antibiótico, verificou-se que a população fungica era quase o dobro da comunidade bacteriana, bem como foi registrado maiores taxas de remoção do corante, em relação a segunda etapa. Por outro lado, condições assépticas não é objeto do trabalho, e, embora tenha ocorrido contaminação, a comunidade fungica foi capaz de se adaptar ao meio e de manter-se superior em relação aos organismos contaminantes, sem o auxílio do agente antibiótico.

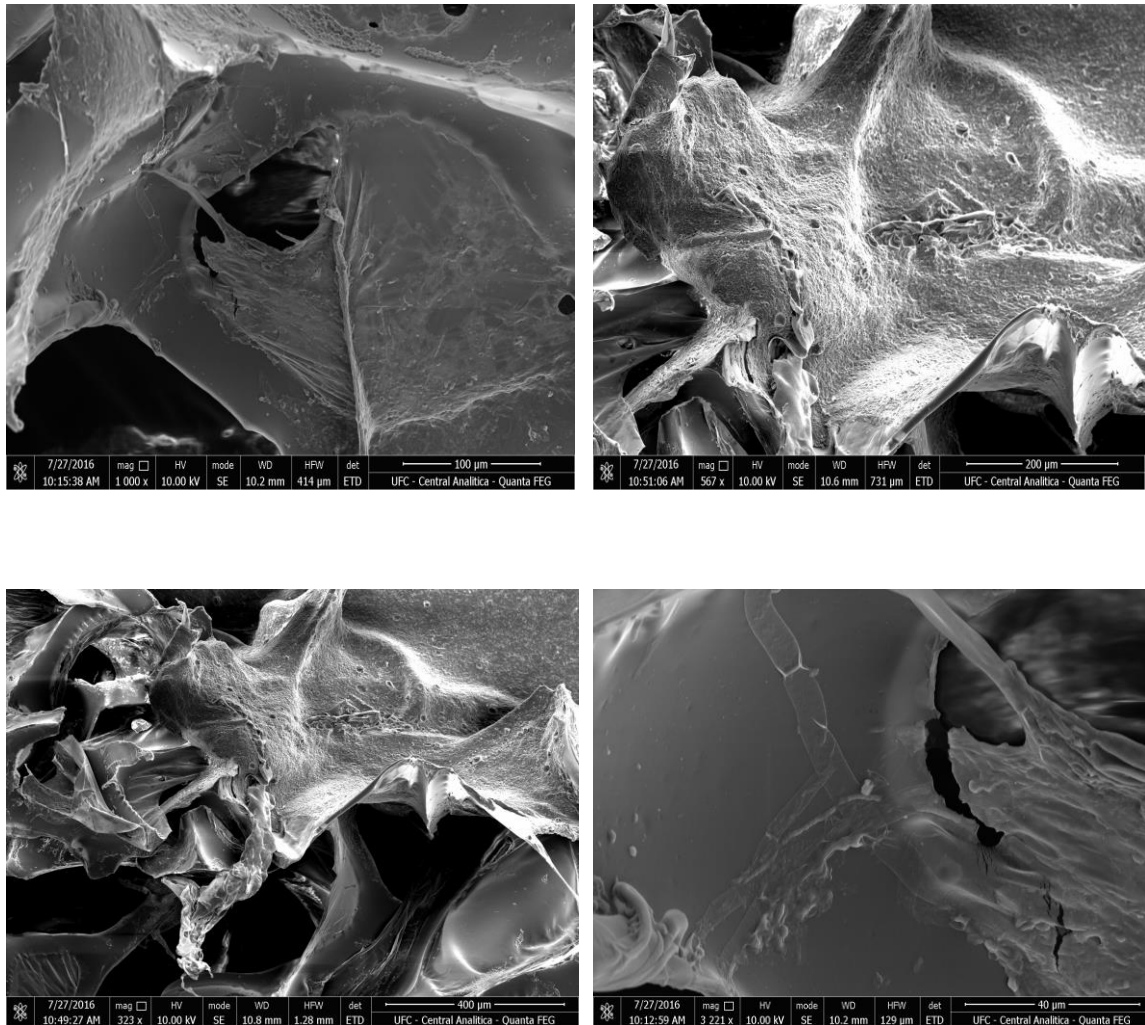
Tem-se como um dos principais desafios em operar reatores inoculados com fungos em condições não estéreis encontrar o equilíbrio entre a adição de nutrientes para o desenvolvimento da biomassa de modo a não contribuir também para o crescimento de micro-organismo contaminantes, especialmente as bactérias, uma vez que estas apresentam um rápido crescimento, caracterizando vantagens competitivas em relação aos fungos (FABREGAT et al., 2016)

Ainda de acordo com os autores a cima citados, diferentes estratégias foram adotadas com o intuito de evitar ou mitigar o crescimento bacteriano em biorreatores fúngicos, que vão desde de técnicas onerosas, como a ozonização do meio (CHENG et al., 2013), a técnicas mais simples, como a reinoculação fúngica (BLÁÑQUEZ et al., 2006) e a manutenção do pH na faixa ácida, conforme descrito por Libra et al., (2003), contudo, segundo estes, tal medida não apresentou bons resultados no que diz respeito ao controle do crescimento bacteriano. O que concorda com a condição e com os resultados aqui encontrados.

As imagens abaixo (Figura 25) realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) enfatiza a adaptação dos fungos ao meio suporte uma vez que é possível observar a formação de películas de biomassa por toda a espuma.

Percebe-se que a biomassa se distribuiu por todo o meio suporte, praticamente fechando os poros da espuma, o crescimento por hifas pode ser observado, bem como os septos dessas.

Figura 25 - Imagens dos micro-organismos imobilizados em espuma de poliuretano – 2ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Faz-se importante mencionar que a realização da varredura eletrônica deu-se nos primeiros momentos de operação do reator, de modo que não foi possível identificar nenhum indício de contaminação bacteriana conforme o apontado pela microscopia. Dessa forma, para se identificar uma maior diversidade de micro-organismo, é indicado a realização desse teste no período final do tratamento, devido a uma taxa de crescimento e a proliferação de outros organismos (FRABEGAT et al., 2016)

TERCEIRA ETAPA – Operação em semi-batelada, com adição intermediária de cossustrato (1 – 0,25 g/L de glicose início e TR 24 horas)

Na Tabela 10, são observados os valores médios encontrados para cada parâmetro observado durante terceira etapa da pesquisa e os seus respectivos desvios padrão.

Tabela 10 – Valores médios e desvios padrão dos parâmetros da terceira fase de operação do estudo

PARÂMETRO	TR ₀ (mg/L)	TR' (mg/L)	TR'' (mg/L)	TRF (mg/L)	EFICIÊNCIA (%)
Corante	21±0,52	8±2,82	9,00±2,70	5,00±3,50	75±17
pH	4,99±0,02	2,83±0,22	2,77±0,13	2,83±0,25	ND*
DQO	1024±12	386±105	651±105	264±78	74±7,0
Glicose	1,04±0,138	0,08±0,03	0,334±0,03	0,07±0,02	92±2,5
Amônia	81±8,71	NM**	NM	38±13,61	56±16
Nitrito	1,12±1,06	NM	NM	0,45±0,48	56±28
Nitrato	10,60±0,98	NM	NM	6,87±2,41	35±20

ND* Não Determinado/ NM** Não monitorado.

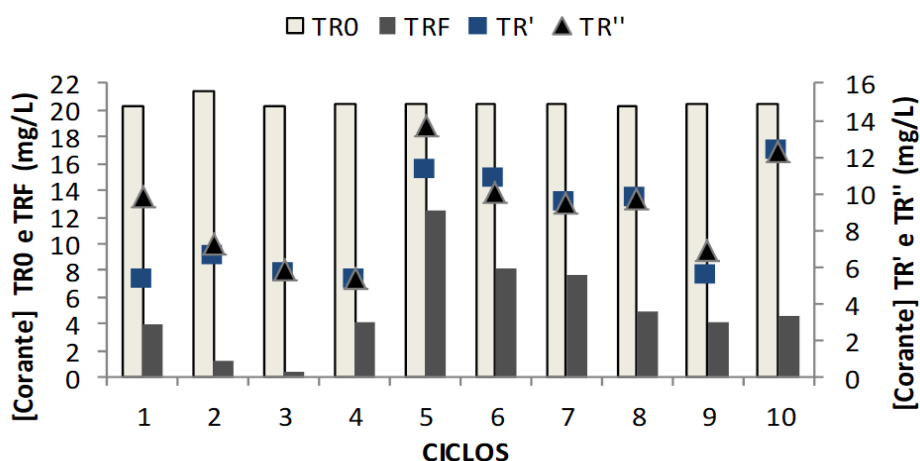
Fonte: Autora (2017).

De acordo com os valores apresentados na Tabela 10, verificou-se que o reator em semi-bateladas proporcionou a remoção de corante em todos os ciclos estudados.

Os primeiros quatro ciclos apresentaram os melhores desempenhos, remoção média de 88±9,2%, acompanhados de 3 ciclos com menor performance, com média de remoção 54% remoção, seguidos de 3 ciclos nos quais foram registradas remoções crescentes de índigo carmim, apresentando média de remoção de 78%, ao longo desta

etapa de operação, no final de 48 horas de reação. O sistema apresentou eficiência média de remoção do corante de $75 \pm 17\%$ ao longo dos 10 ciclos operacionais (Figura 26).

Figura 26 - Concentrações do corante índigo carmim ao longo dos ciclos operacionais em TR₀, TR', TR'' e TRF - 3ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Ao analisar às 24 horas iniciais de reação, observou-se que, nesse período inicial de operação foi obtida a média $60 \pm 13\%$ de remoção de corante, sendo que nos primeiros quatro ciclos alcançou-se eficiência média de 73% de remoção, com maior remoção de 74%, no 4º ciclo, quando se chegou à concentração de 5 mg/L. Por outro lado, o ciclo de menor eficiência foi o 10º ciclo, registrando-se 40% de remoção de corante índigo, nessas mesmas 24 horas, representando 12 mg/L de corante presente no meio.

Após a reaplicação de cossubstrato em 24 horas, com a consequente homogeneização do conteúdo do reator, implicou no aumento da concentração de corante no meio, o que foi observado na maioria dos ciclos (Figura 26). Esse acréscimo de índigo no meio no tempo reacional intermediário, após procedimento de mistura do conteúdo líquido, provavelmente, está relacionado com a parcela de corante que ficou adsorvida na biomassa e/ou no meio suporte do reator ao longo do período de estudo, e que foi desprendida no processo de homogeneização.

Observou-se que a diferença média na concentração de corante antes e após a homogeneização do meio em 24 h de reação, foi de 0,9 mg/L, sendo que em 7 ciclos

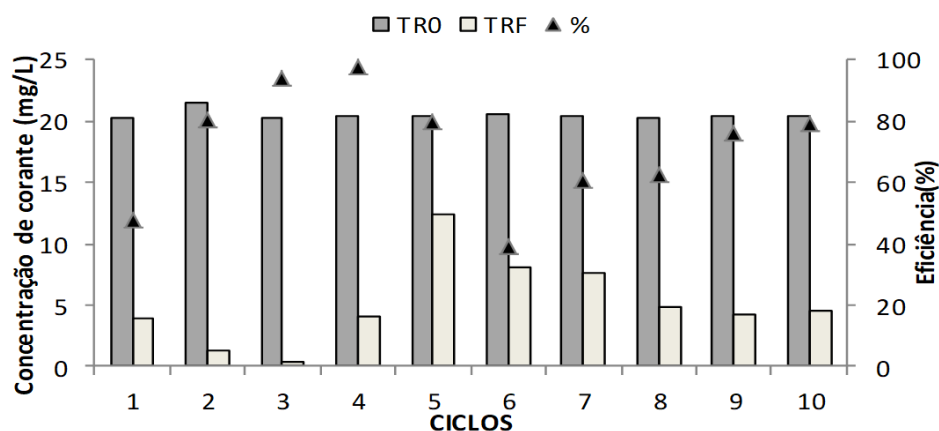
houve o desprendimento do corante e, conseqüentemente, seu aumento no meio. Nos ciclos citados o aumento da concentração do poluente no meio foi em média de $1,5 \pm 1,8$ mg/L, tendo em vista o valor do desvio padrão, observa-se que o desprendimento não foi estável entre os ciclos estudados, de modo que o desprendimento máximo ocorreu no primeiro ciclo (4,5 mg/L) e o mínimo ocorreu no ciclo 4 (0,1 mg/L).

Assim, na maior parte dos ciclos, o aumento do corante não foi tão expressivo quanto a média resultante. O valor médio da diferença tornou-se maior devido ao primeiro ciclo de operação, o qual apresentou maior diferença de concentração antes e após o procedimento de homogeneização, realizado no tempo de reação intermediário (24 h), chegando à 4 mg/L de diferença. Excetuando-se tal ciclo, a diferença de concentração diminuiu para 0,9 mg/L, sendo esse valor equivalente ao valor da média geral.

Por outro lado, houve quatro ciclos os quais não apresentaram aumento na concentração do corante nos pontos de 24 horas, permanecendo praticamente com a mesma concentração, ainda que um pouco menor, como nos ciclos 6, 7, 8 e 10.

Faz-se importante mencionar que, embora tenha ocorrido desprendimento do corante em sete ciclos do estudo, tais ciclos não foram os de menor eficiência, encontrando-se dentre os de maior remoção, como nos ciclos 2, 3, 4, e 9, por exemplo. Desta forma, a liberação de corante durante o tempo reacional de 24 horas nos ciclos de operação não comprometeu a eficiência do sistema. Na Figura 27 são mostradas as variações da concentração do corante índigo carmim no início dos ciclos operacionais e no final de 48 horas de reação.

Figura 27 – Remoção de corante ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas (TRF) e suas respectivas eficiências na 3ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Com a realização das verreduras, foi possível observar e acompanhar a atuação da atividade fúngica por na redução da banda espectral (λ 610) referente ao grupo cromóforo da molécula do corante índigo carmin.

Após as primeiras 24 horas de tempo reacional, foi possível observar a atenuação da banda espectral afluyente, de modo que, a linha referente ao tempo de reação de 24 h, apresentou comportamento similar à linha indicativa da saída do ciclo (48 h), conforme Figura 27.

É possível observar ainda que após a reaplicação da glicose houve um aumento na banda espectral referente ao cromóforo do corante em estudo, possivelmente, esse incremento está relacionado com o desprendimento do corante do micélio fúngico e do suporte, devido ao processo de homogeneização que ocorreu ao reinserir a cossustrato ao reator.

Por outro lado, não foi observado em nenhum dos ciclos operacionais, o aumento da concentração do poluente no efluente final, após 48 horas, quando comparado com a sua concentração inicial afluyente, sendo este fato reforçado com a realização da varredura, especialmente com a Figura 29 (b), que representa exatamente o comprimento de onda do grupo cromóforo do corante, a qual apresenta a atenuação da banda espectrofotométrica, de modo que houve a ruptura do cromóforo, resultando em um efluente final clarificado (Figura 28).

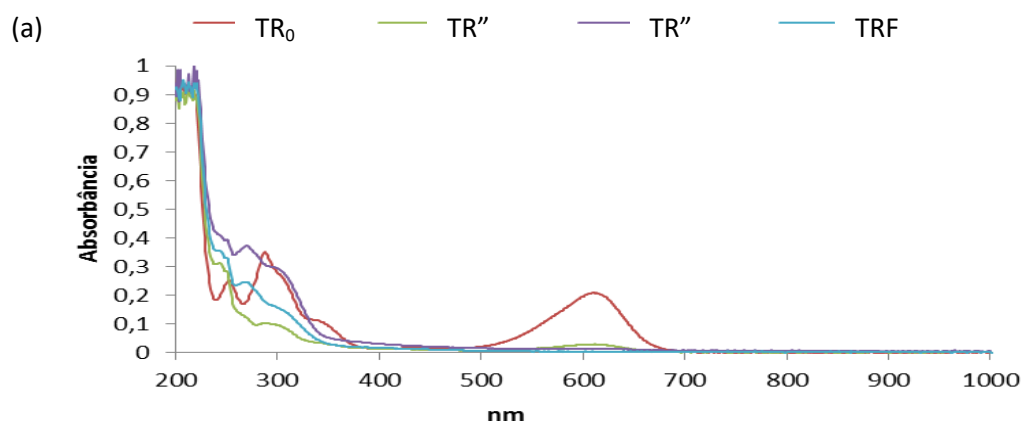
Figura 28 - Amostras referentes ao TR₀, TR' e TRF do reator em semi-bateladas- 3ª Etapa

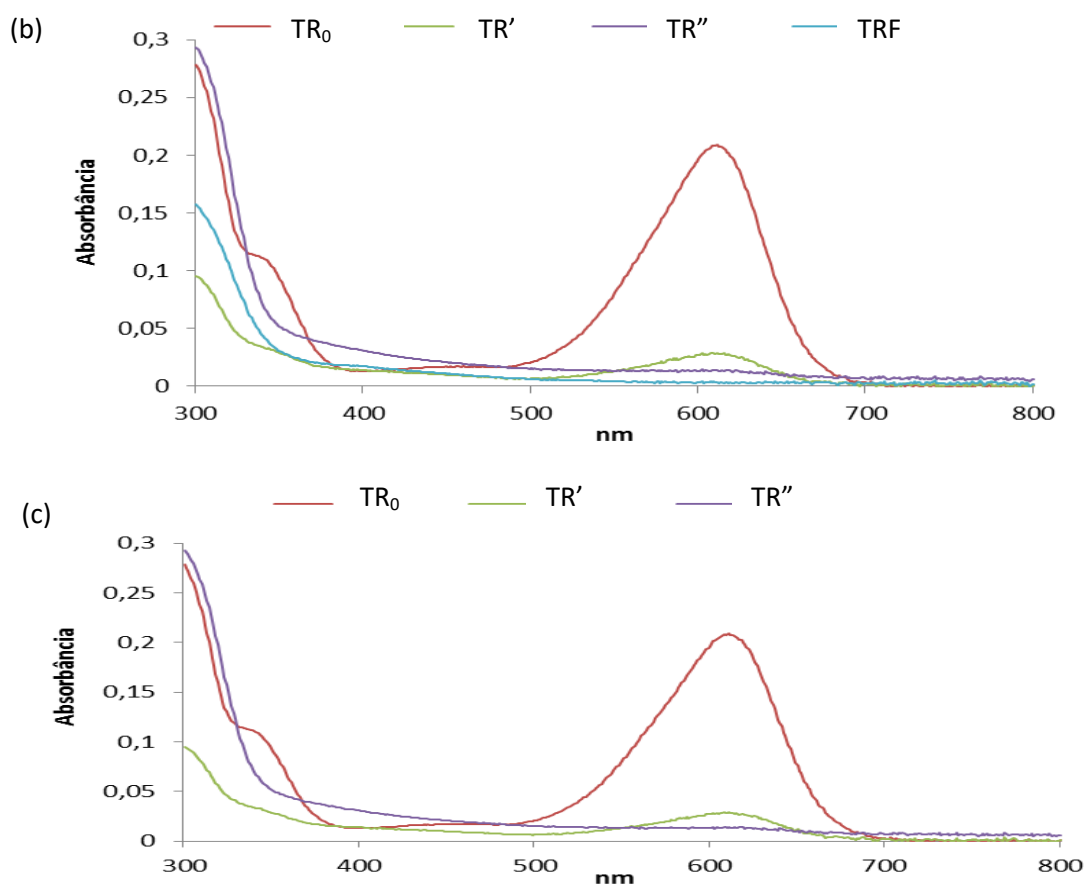


Fonte: Autora (2017).

Em relação a Figura 29 (a) tem-se que existem comprimentos de ondas referentes outros compostos que compõe a molécula do índigo carmim que não apresentaram o mesmo comportamento do grupo cromóforo, particularmente, a banda espectral referente ao grupo benzeno (λ : 233nm). Esse fato pode estar relacionado a maior estabilidade dessa molécula, de modo que o grupo bezeno torna-se persistente pela ruptura das ligações carbono-carbono e da regularidade do anel aromático, impedindo a sua remoção do meio.

Figura 29- Varredura espectral do ciclo 6 da 3ª Etapa, com comportamento das bandas relativas à estrutura aromática do corante, do início ao final do ciclo operacional (a), com foco no grupo cromóforo (b) e detalhadamente quanto ao início e com 24 horas de reação(c).





Fonte: Autora (2017).

Uma banda espectral foi identificada em todas as varreduras realizadas na 1 e na 3 etapa desse estudo, na Figura 29(a) é possível observar que a banda do cromóforo diminui com o passar o tratamento, contudo percebe-se que próximo ao comprimento de onda 200-250nm a banda não diminui, indicando a formação de subprodutos originados da ruptura do cromóforo do índigo.

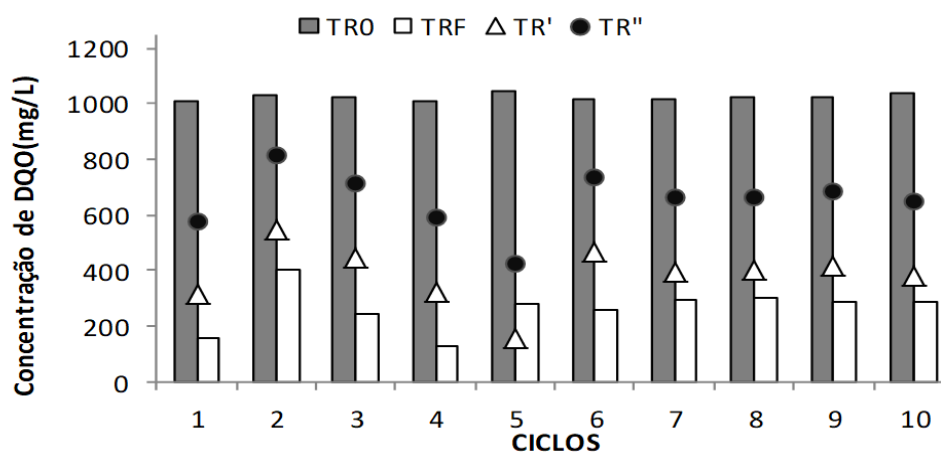
Tem-se que esses compostos orgânicos intermédios originados da oxidação do corante índigo carmim são o isatin (m/z 244) e o ácido isatin sulfônico (m/z 226), sendo o ácido isatin sulfônico representado em $\lambda = 245\text{nm}$ (ZAIED et al., 2011). Dessa forma, a presença dessas bandas espectrais no decorrer do ciclo podem estar relacionada com a presença desses subprodutos, endossando que ocorreu a degradação do corante via oxidação e produção desses subprodutos.

A presença desses compostos orgânicos intermediários, isatin e ácido isatin sulfônico, possivelmente foram contabilizados nos valores de DQO, visto que houve o degradação do corante e consumo quase que total da glicose adicionada ao meio.

No tocante a remoção do matéria orgânica, em termos de DQO, a concentração afluente ao tratamento biológico foi de 1024 ± 12 mg/L. Após as primeiras 24 horas de operação, a concentração média diminuiu para 386 ± 105 mg/L. Com a readição da glicose, houve um aumento na concentração de DQO, o que já era esperado, sendo quantificada a média de 651 ± 105 mg/L, sendo que, ao final do tempo de reação total de 48 horas, novamente ocorreu diminuição da concentração de DQO, chegando-se à média efluente ao tratamento de 264 ± 78 mg/L de DQO, conforme apresentado na Figura 30.

Desta forma, observou-se que o reator biológico apresentou eficiência de $62 \pm 10\%$, de 0 a 24 horas, e de $59 \pm 12\%$, de 24 horas a 48 horas de operação. De forma global, o sistema funcionou registrando eficiência de $74 \pm 7\%$ em relação à remoção de DQO. Esse resultado se encontra abaixo do obtido quando o reator operou em semi-bateladas com adição na 0,5 g/L de glicose após 24 horas, na primeira etapa, na qual foi obtida remoção média de $73 \pm 5\%$ em 24 horas de tempo reacional e de $79 \pm 5\%$ ao final do tempo reacional, em 48 horas.

Figura 30 - Concentração de matéria orgânica em termos de DQO ao longo dos ciclos operacionais – 3ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

No intervalo de 0 a 24 horas, foi observada a diminuição de matéria orgânica, quantificada em termos de DQO, exibindo a maior remoção os ciclos 1,4 e 5, com eficiência de 69%, 68% e 85% de remoção respectivamente. Esse comportamento representou um padrão de remoção de DQO no sistema, visto que em nenhum dos ciclos da presente etapa foi registrado acúmulo de matéria orgânica após as primeiras 24 horas de operação.

Para o intervalo de 24 horas, após a adição da glicose (TR'') até completar o tempo reacional total de 48 horas, houve pequena diminuição na remoção de DQO quando comparado com as primeiras 24 horas de operação, declinando a eficiência de 62% para 59%. Possivelmente, redução na eficiência está relacionada com a presença de um cossubstrato de fácil assimilação, bem como a presença de subprodutos originados da quebra do corante nas primeiras horas de operação, os quais necessitam de maior energia para serem consumidos pela comunidade fúngica se comparado com a glicose.

Observou-se ainda que, nas primeiras 24 horas (TR'), houve um maior consumo do cossubstrato frente ao consumo deste nas ultimas 24 horas do tratamento, considerando que no início dos ciclos operacionais há maior disponibilidade de glicose (1 g/L) no meio, sendo a glicose remanescente, em TR' de 0,08 g/L, enquanto a glicose remanescente em TRF foi de 0,07 g/L, de modo que esse fato pode também ter corroborado com os valores aqui encontrados, de maior eficiência nas primeiras 24 horas operação, visto que houve um decaimento médio de $91 \pm 3\%$ de eficiência de consumo de glicose em 24 horas para $77 \pm 5\%$ nas últimas 24 horas.

A atenuação do consumo de DQO nas ultimas 24 horas também foi observada na primeira etapa do estudo, que decaiu em média de $90 \pm 5\%$ em TR' para $87 \pm 9\%$ em TRF. Contudo, não foi observado a diminuição da taxa de consumo do cossubstrato em relação às primeiras 24 horas do estudo, como aqui ocorrido. Pelo contrário, na primeira fase houve um pequeno aumento consumo do cossubstrato de 91% (TR') para 92% nas ultimas 24 horas de operação, em TRF, sendo estes valores refletidos na DQO final, que apresentou eficiência media de 93%, na primeira fase do estudo.

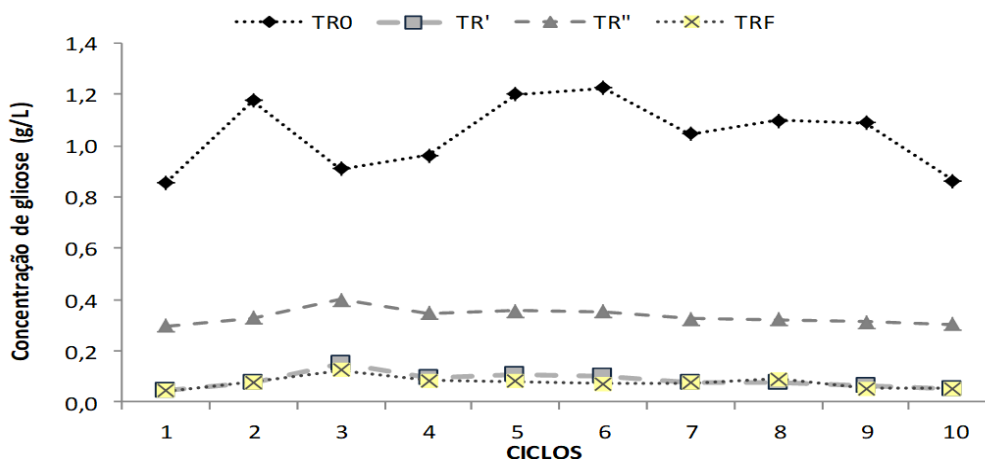
Vale ressaltar que na presente etapa de estudo não foi observado em nenhum dos ciclos o consumo total da glicose, o que provavelmente colaborou com os valores de

DQO, sendo o maior consumo registrado em TR' e nos ciclos 1 e 9, ambos com 94% de eficiência de consumo do cossubstrato, e em TRF o consumo máximo foi de 84% no primeiro ciclo. Diferente do ocorrido na primeira etapa, onde houve consumo de 100% de glicose em cinco ciclos de TR' e em quatro ciclos de TR".

De modo geral, a remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, não se revelou estável, contudo, o sistema apresentou um indício de estabilização que se inicia do ciclo 6 até o ciclo 9, embora os ciclos 5,6 e 7 sejam os de menores remoção do corante.

Dessa forma, reforça a hipótese de que a presença da glicose no meio pode ter influenciado nesses resultados, já que os ciclos de maior estabilidade na remoção de DQO mencionados foram também os que apresentaram maior consumo de glicose (Figura 31), o que justificaria os valores estáveis de DQO diante que um menor consumo do poluente.

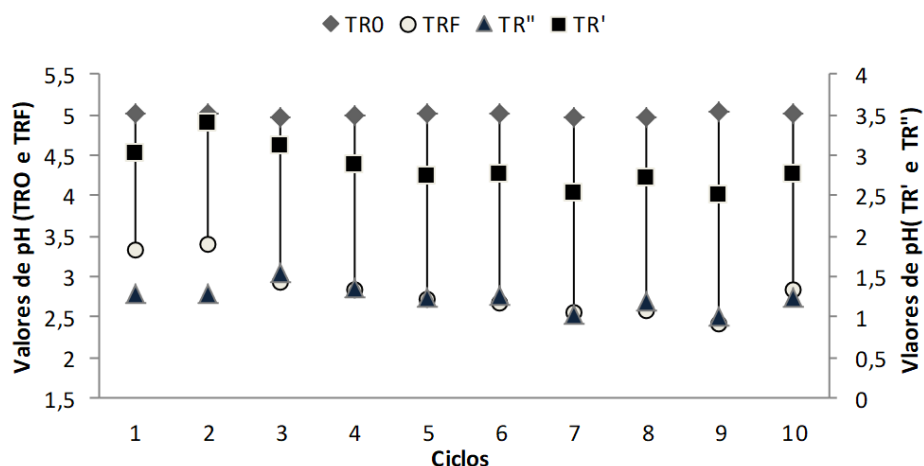
Figura 31 – Concentração de glicose no reator biológico ao longo dos ciclos operacionais – 3ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Assim como nas fases anteriores, o pH foi mantido em torno de 5 para o efluente sintético afluente ao tratamento (Figura 32). O valor médio do pH afluente ao reator foi de $4,99 \pm 0,02$, passado as primeiras 24 horas de operação o valor médio do pH do meio decaiu para $2,83 \pm 0,22$.

Figura 32 - Valores do potencial hidrogeniônico ao longo dos ciclos operacionais do reator biológico – 3ª Etapa



Fonte: Autora (2017).

Após da reaplicação da glicose houve alteração do valor do pH no meio, o qual variou de 2,83 para 2,77, contudo, não houve um decaimento expressivo, de modo que não se pode afirmar que o pH foi modificado a partir da adição da glicose, mas sim de que houve uma leve variação deste sem, no entanto modificar as condições do meio.

Em todo o estudo foi registrado não só a manutenção do meio acidificado, como também, o decaimento do valor de pH, com média de $2,82 \pm 0,25$, ao final de todos os ciclos durante a pesquisa. Não houve nenhum ciclo que descaracterizasse dessa condição de acidez, assim, podemos inferir que a manutenção da acidez do meio foi positiva para o metabolismo fúngico no presente trabalho.

A manutenção do pH na faixa ácida favorece o processo de adsorção do corante, uma vez que nessa condição o corante se encontra protonado e deste modo pode interagir com grupos de cargas negativas que formam o adsorvente (ALMEIDA, 2014).

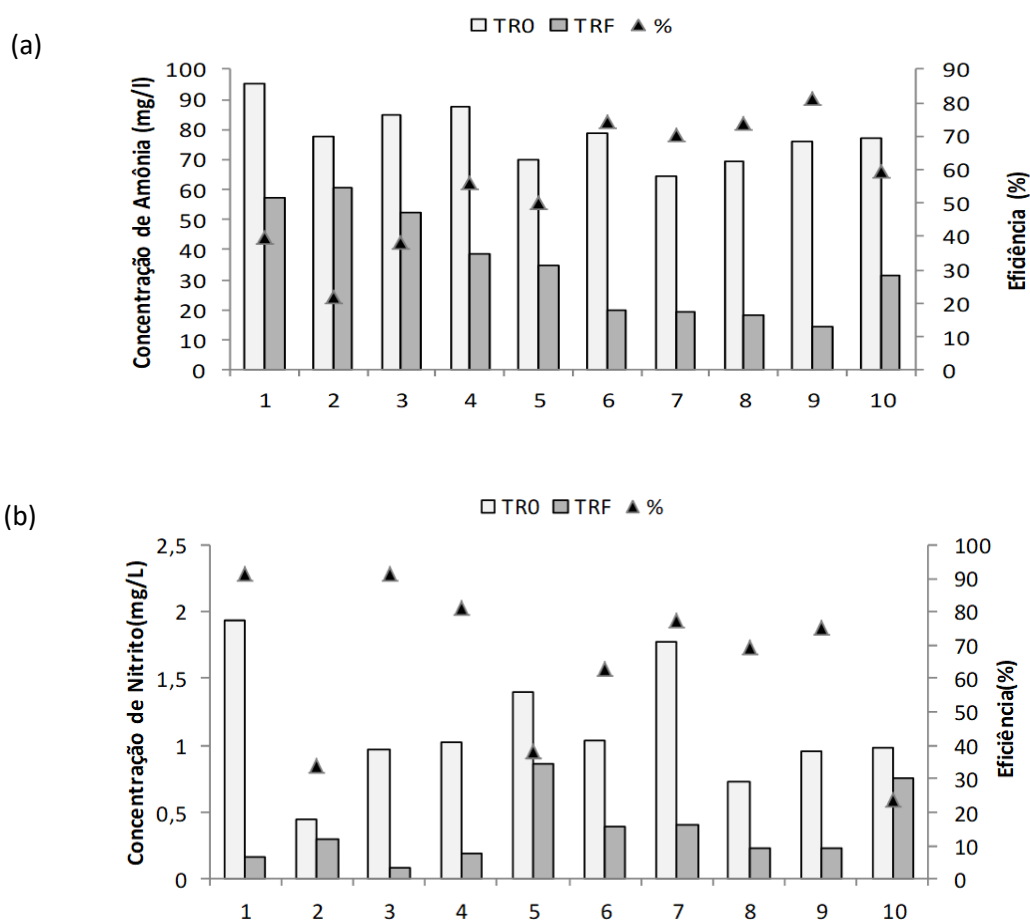
Bem como, a permanência desse parâmetro na faixa ácida favorece a remoção do composto nitrogenado nitrito, além de indicar uma menor remoção do nitrato, já que durante a desassimilação deste ocorre o consumo de íons de hidrogênio proporcionando maior alcalidade ao meio através do metabolismo fúngico (PAPAGIANNI, 2004).

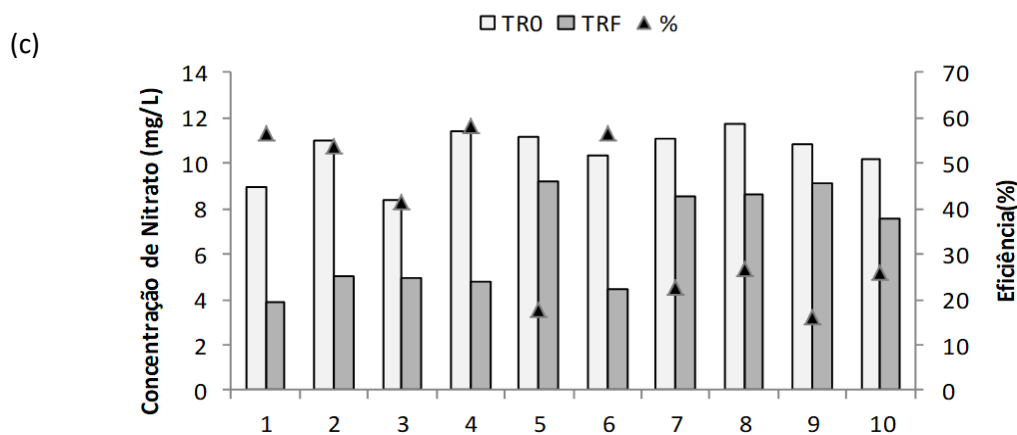
No que diz respeito aos compostos nitrogenados, conforme apresentado na Figura 33, houve remoção de todas as parcelas em estudo, registrando-se maior remoção de amônia, com de média de $57 \pm 16\%$, seguida do nitrito, média de $56 \pm 28\%$, e o nitrato, apresentando-se como a parcela com menor remoção, com média de $35 \pm 20\%$.

Em relação à amônia, tem-se que a concentração média afluente ao tratamento foi de $81,67 \pm 8,71$ mg/L e, após as 48 horas de operação, a concentração decaiu para $38,47 \pm 13,61$ mg/L.

Já o nitrito, se apresentou em baixas concentrações, com média afluente de $1,12 \pm 1,06$ mg/L e média efluente de $0,45 \pm 0,48$ mg/L. No que concerne a remoção do nitrato, esta ficou abaixo da média encontrada para outras parcelas nitrogenadas, com concentração afluente de $10,59 \pm 0,98$ mg/L e efluente de $6,87 \pm 2,41$ mg/L.

Figura 33 - Concentração das parcelas nitrogenadas amônia (a), nitrito (b) e nitrato (c) ao longo dos ciclos operacionais de 48 horas – 3ª Etapa





Fonte: Autora (2017).

A fim de verificar se os valores aqui obtidos atendem as exigências legais foi construída a Tabela 11 objetivando enquadrá-los nos padrões de lançamentos exigidos por Lei.

Embora a amônia tenha apresentado remoção, esta não foi o suficiente para atender o padrão de lançamento de 20 mg/L fixado pelas resoluções CONAMA N°430/2011 e COEMA N°02/2017. De modo que, embora o valor médio não tenha se aproximado do que é exigido, houve ciclos os quais essa concentração se encaixou no padrão, como nos ciclos 6, 7, 8 e 9 com concentração final de 20,11 mg/L, 19,28 mg/L, 18,34 mg/L e 14,31 mg/L, respectivamente.

No que concerne à cor, embora não se tenha um padrão legal que trabalhe em termo de concentração do corante, a Resolução N°357/2005 do CONAMA faz referência ao lançamento de efluente coloridos, exigindo que estes estejam com a cor virtualmente imperceptível, assim como a Resolução N°02/2017 do COEMA, o que ocorreu em partes dos ciclos aqui trabalhados, como nos ciclos 1, 2, 3 e 4. De forma que, pode-se afirmar que mais de 40% dos dados se encaixou no padrão colocado enquanto parte dos outros dados não atenderam ao valor fixado na resolução, embora tenham apresentado um efluente final mais clarificado em relação ao efluente afluente ao tratamento biológico.

Tabela 11 – Valores médios dos parâmetros obtidos e padrões de lançamento de efluentes não sanitários – 3ª Etapa

PARAMÊTRO	MÉDIA AFLUENTE	MÉDIA EFLUENTE	PRADÃO DE LANÇAMENTO	NORMA REGULADORA
Amônia	81,67±8,71	38,47±13,61	20 mg/L	N ^o 430/2011 CONAMA
			5 mg/L se pH>8 ³	N ^o 02/210 COEMA
pH	4,99±0,02	2,82±0,25	5 a 9	N ^o 430/2011 CONAMA
				N ^o 02/210 COEMA
Cor	Colorido	Virtualmente imperceptível	Virtualmente imperceptível	N ^o 357/2005 CONAMA
				N ^o 02/210 COEMA
DQO	1024 ± 12	264±78	200 mg/L	N ^o 02/210 COEMA

Fonte: Autora (2017).

No que diz respeito a DQO, embora tenha-se obtido remoção média de 74%, apenas dois ciclos alcançaram o padrão de lançamento, ciclo 1 (156mg) e o ciclo 4 (129 mg). Ainda que não tenha se obtido o atendimento o padrão fixado na legislação em todos os ciclos operacionais, este foi o único parâmetro, junto com a cor, que ficou próximo padrão de lançamento. Os ciclos que mais se aproximaram do padrão de lançamento foram o 3 e o 6 ciclo, apresentando concentração média efluente de 243 mg/L para o primeiro e 256 mg/L para o segundo ciclo citado. E o que mais se distanciou foi o ciclo 2 com concentração de 407mg/L.

Já para o pH, embora as condições mais ácidas proporcionem melhores remoções de corante, essa não é a ideal para o padrão de lançamento em corpos

³ Segundo a resolução N^o 02/2017 do COEMA a padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal para efluentes com pH maior que 8 é de 5mg/L. Contudo, tal interpretação não cabe no presente trabalho visto que o efluente em estudo apresentou pH na faixa ácida

hídricos. No presente estudo, a média de pH preconizada no efluente sintético foi de 5,0 e a média efluente obtida foi de 2,85. Entretanto, essa condição pode ser prontamente corrigida a partir da adição de alcalinizante no efluente final antes de sua disposição final no corpo hídrico, a fim de atender a legislação vigente.

No período final de operação do reator biológico, foi realizada a contagem de fungos e bactérias, através da microscopia constatou-se que a comunidade fúngica era de 12.950.000 UFC/mL, enquanto a comunidade bacteriana foi de 4.450.000 UFC/mL, assim os fungos foram os micro-organismos que se apresentaram em maior número, com população quase 3 vezes maior que a população bacteriana.

Segundo Solis et al., (2012), os micro-organismos são capazes de degradar compostos complexos como corantes, contudo, muitas vezes essa capacidade é restringida a um tipo de corante, e essa degradação só possível através a excreção e reação de várias substâncias, como as enzimas, implicando assim, na necessidade da formação de consórcios microbianos. De modo que, a utilização consórcios aperfeiçoaria a descoloração através da produção e inserção de diferentes enzimas no meio, bem como auxiliaria no consumo de metabolitos produzidos durante a degradação do poluente.

Os consórcios podem ser de fungos, bactérias ou de ambos, contudo, é importante observar a proporção de cada micro-organismo no meio, de modo que esses convivam em equilíbrio, otimizando a biodegradação, obtendo-se um hábil sistema de tratamento.

De todas as etapas do estudo, essa foi a que apresentou maior diferença de proporção dentre as comunidades existentes no reator biológico, embora, essa não tenha sido a etapa mais eficaz. Contudo, de modo geral, o desempenho do reator não apresentou discrepância em relação aos parâmetros observados nas outras etapas avaliadas.

BALANCEAMENTO DE MASSA NAS ETAPAS DO ESTUDO

Com a realização dos testes de adsorção foi possível quantificar a massa total afluente e efluente ao tratamento, bem como identificar a porcentagem de participação do meio suporte e do micélio fúngico na remoção do corante, conforme é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Mecanismos de remoção de massa de corante no reator biológico nas etapas de operação estudadas

MASSA DE CORANTE		1 ^a Etapa (mg)	(%)	2 ^a Etapa (mg)	(%)	3 ^a Etapa (mg)	(%)
Afluente		892,24	100	902,073	100	820,82	100
Removida		746,28	83,64	263,16	29,17	609,82	74,29
MECANISMOS DE REMOÇÃO	Adsorção do Micélio	2,37	0,27	7,12	0,79	15,82	1,93
	Adsorção na Espuma	47,34	5,31	47,34	5,25	47,34	5,77
	Biológico	696,56	78,07	208,70	23,14	546,64	66,60

Fonte: Autora (2017).

Na primeira etapa, sendo o reator operado em semi-bateladas, o aporte de massa de corante índigo afluente ao reator foi de 892 mg/L, a qual foi reduzida a 145 mg pelo tratamento proposto, de modo que a massa total removida foi de 746 mg.

Para a espuma de poliuretano, utilizada com meio suporte, foi registrado que a massa de corante capaz de saturar o suporte foi de 3,15 mg por grama. Como no reator havia 15 gramas de espuma, logo a massa total removida de corante por adsorção do meio suporte foi 47,34 mg.

Para o micélio fúngico, foram estimados 3,64 gramas de biomassa, no interior do reator, de forma imobilizada. Observou-se que a biomassa imobilizada possuía a capacidade de adsorver 0,65 mg de corante, de modo que toda a biomassa fixada no meio suporte adsorveu 2,37 mg de massa de corante.

Assim, em termos percentuais a atuação do micélio fúngico na remoção do corante, pelo processo de adsorção, foi de 0,27%. Enquanto a espuma de poliuretano, meio suporte, 5,31%. Dessa forma é possível quantificar que o sistema biológico teve participação ativa, sendo responsável pela remoção de 696 mg de massa de corante, com o percentual de atuação na remoção da massa do índigo de 78%.

Para a segunda etapa, com o reator operando em batelada sequencial, não foram obtidos bons resultados de remoção de corante, mas ainda assim, o teste de adsorção comprovou a atuação da comunidade fúngica como principal via de remoção. Conforme esses cálculos, na segunda fase de operação, o reator recebeu 902 mg de massa de corante, após o tratamento, 263 mg de massa de corante foi removida. Desse valor, 47,34 mg ficou adsorvido na espuma de poliuretano e 7,12 mg de corante foi adsorvido pelo micélio fúngico.

Para o micélio fúngico, foram quantificados 3,64 gramas de biomassa, no interior do reator, de forma imobilizada. Observou-se que a biomassa imobilizada possuía a capacidade de adsorver 1,95 mg de corante, de modo que toda a biomassa fixada no meio suporte respondeu por adsorver 7,12 mg de massa de corante.

Dessa forma, em termos percentuais, a atuação do meio suporte diante da quantidade de massa adsorvida (47,34 mg) corresponde a 5,25% da remoção total de massa do poluente. Já a adsorção do corante pela biomassa (7,12 mg) representou 0,79% de sua remoção. De modo que o tratamento biológico foi a via principal de remoção do índigo, com percentual de 23,14% de remoção, correspondendo a 208 mg de índigo carmim.

Para a terceira etapa do trabalho, os testes de adsorção que quantificaram a parcela de corante que ficou retida no suporte (espuma de poliuretano) e na biomassa imobilizada, mostraram que a quantidade total de massa aplicada nesta etapa foi de 820 mg de corante, dessa massa foi removida durante os ciclos de estudo 609 mg, sendo que parte dessa massa de índigo carmim ficou adsorvida na biomassa e na espuma do reator.

Para a espuma de poliuretano, utilizada com meio suporte, foi registrado que a massa de corante capaz de saturar o suporte foi de 3,15 mg por grama. Como no reator

havia 15 gramas de espuma, logo a massa total removida de corante por adsorção do meio suporte foi 47,34 mg.

No que concerne a biomassa, foi quantificado que o reator possuía 41 gramas de biomassa imobilizada e que esse micélio foi capaz de adsorver 15,82 mg de massa de corante.

Dessa forma, em termo percentual, para os 609 mg de corante removidos, a esponja de poliuretano que reteve 47,34 mg, foi responsável por 5,77% de remoção de índigo por via adsorptiva. Já a adsorção de corante (15,82 mg/L) ao micélio fúngico, correspondeu a 1,93% do processo de remoção.

Assim, a adsorção do corante, tanto no material suporte como no micélio, não foi a via principal de remoção do índigo carmim, totalizando apenas 7,69% do processo de remoção, indicando que sua maior parcela foi removida biologicamente, o que representou em percentual de 66,60% de remoção pela ação degradadora dos fungos.

Observou-se então que a atuação da comunidade fúngica foi predominante em todas as etapas do estudo, apresentando participação de 78%, 23% e 66% no processo de remoção, para a primeira, segunda e terceira etapa, respectivamente.

Os valores encontrados nos testes de adsorção sobre a atuação efetiva da comunidade fúngica no tratamento proposto para a remoção do corante concorda com os valores de eficiência média de remoção de índigo carmim ao longo das etapas de operação, visto que, a primeira etapa foi a que apresentou maior remoção do corante diante da maior participação da comunidade fúngica no tratamento. Por outro lado, a segunda etapa, foi a etapa que registrou menor eficiência média de remoção do corante, bem como menor atuação da comunidade fúngica durante o tratamento.

O pH do meio exerce importante papel no processo de adsorção uma vez que com o aumento do pH ocorre um aumento de cargas superficiais negativas, diminuindo a capacidade de reação do índigo carmim, ocasionando na repulsão eletrostáticas entre a carga negativa da superfície e as moléculas negativas do corante. Contudo, por outro lado, quando o ambiente reacional se encontra acidificado a atração eletrostática entre

os ânions do corante e a superfície, carregada positivamente, do adsorvato é intensificada. (SANTOS, 2015; ZHANG et al., 2017)

Embora as três etapas do estudo tenham se mantido com o pH na faixa ácida durante todos os ciclos operacionais, o que favorece o processo de adsorção do corante, a comunidade fúngica foi protagonista na remoção do corante, o que evidencia o potencial de descoloração do índigo carmim pelo fungo *Phanerochaete chrysosporium*.

COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS

Ao final da fase prática de coleta de dados foi realizada a estatística das eficiências globais e de 24 horas (TR') do corante, amônia, nitrato, glicose e DQO, com o subsídio da análise estatística ANOVA, foram comparadas a etapas I, II e III.

Com relação ao corante, ao confrontar os dados de eficiência de TRF da primeira etapa com a segunda etapa, verificou-se houve diferença significativa entre o conjunto de dados ($p=0,000015$), assim como a comparação entre a segunda etapa com a terceira etapa onde o valor $p=0,00036$. Quanto a primeira etapa e a terceira etapa a análise estatística identificou que não houve diferença significativa dentre o conjunto de dados obtidos no experimento ($p=0,134$).

Quanto da DQO, a análise de estatística identificou que houve diferença significativa dentre os conjuntos de dados da primeira e segunda etapa. Na comparação da primeira com a segunda etapa foi exibido $p=0,0042$, identificando diferença significativa dentre os dados. Para a segunda e terceira etapa o $p=0,0051$, não apresentando diferença significativa. Para a primeira e terceira etapa $p=0,039$. De modo que quando comparado os dados obtidos em 24 horas, na primeira e terceira etapa, foi exibido $p=0,065$, expondo diferenças significativas entre o conjunto de dados. Assim, do mesmo modo que foi para o corante a reaplicação da glicose na concentração de 0,5 mg/L (Etapa1) e 0,25 mg/L (Etapa 3) para a DQO não foi expressado diferença significativa.

Análise estatística ANOVA mostrou que houve diferença significativa entre as três etapas do estudo, tanto para amônia, como para nitrato. Para amônia, comparando a

primeira etapa com a segunda foi exibido $p=1,8E-11$, para a primeira e terceira etapa o valor p foi de $P=8,5E-05$, já o confronto entre a segunda e terceira etapa não apresentou diferença significativa com $p=0,309$. Para o nitrato, a primeira e a segunda etapa; e a segunda e terceira etapa e da primeira e terceira etapa, exibindo $p=0,00096$ para a Etapa II e III, e $p=0,015$ e $p=1,22E-07$ da Etapa I e III.

Com relação ao consumo de glicose nas etapas em semi-bateladas foi observado que em ambas a glicose aplicada foi consumida, de modo que a análise estatística indicou que não houve diferença significativa entre o conjunto de dados dentre a primeira e terceira etapa, sendo $p=0,83$ em TR' e $p=0,72$ em TRF.

Dessa forma, a primeira etapa foi a que apresentou resultados mais significativos quando comparada com as outras etapas, conforme a análise estatística, sendo a mesma representada pelas remoções mais expressivas, de modo que esta etapa se sobressaiu como a mais eficiente dentre as três etapas estudadas.

6. CONCLUSÕES

O reator biológico inoculado com *Phanerochaete chrysosporium* foi capaz de remover o corante em todas as etapas de estudo, sendo a operação em semi-bateladas a mais promissora de forma global.

Observou-se que quando o reator foi operado em semi-bateladas houve maior remoção do corante e de DQO quando comparado com o sistema em batelada simples.

A adição de glicose no tempo reacional intermediário, na primeira e terceira etapa, resultou na manutenção das mesmas interações ocorridas nas primeiras 24 horas até o término do tempo reacional total (48 h), no sistema em semi-bateladas, de modo que os subprodutos foram melhor removidos do meio. Assim, a operação em semi-bateladas foi mais eficiente quanto à remoção de subprodutos.

Em relação à remoção de corante, embora não tenha ocorrido diferenças significativas, analisando no comprimento de onda da leitura do cromóforo, houve aumento da varredura relativa à banda espectral relativa ao anel benzênico ao se diminuir a concentração de glicose para 0,25 g/L.

A análise estatística mostrou que a primeira e a terceira etapa não apresentaram diferença significativas quanto a remoção do corante, glicose e DQO. Porém, a concentração adicional de 0,5 g/L de glicose, quando da operação em semi-batelada, promoveu melhor remoção de DQO ao final do processo.

Quanto à remoção de frações nitrogenadas, a operação do reator em semi-batelada apresentou resultados mais efetivos, motivados pela reaplicação da glicose no tempo reacional intermediário (24 h), especialmente, na primeira etapa, com reaplicação de 0,5 g/L de glicose, sendo benéfica para remoção desses compostos.

A principal via de remoção do corante foi a biológica, com base nos ensaios abióticos de adsorção no meio suporte e no micélio fúngico, em todas as três etapas estudadas na pesquisa.

Houve contaminação por bactérias no reator em todas as etapas do estudo, formando-se consórcio microbiano no qual a comunidade fúngica prevaleceu em

relação à comunidade bacteriana no meio, como indicativo de sua participação efetiva desta no processo de mineralização do corante.

Com relação aos padrões de lançamentos para a primeira etapa apenas a amônia e cor se encaixaram no padrão estabelecido. Na segunda etapa nenhum dos parâmetros em estudo alcançou o padrão de lançamento. Na terceira etapa, apenas a cor alcançou a padrão exigidos para lançamentos em corpos receptores.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que os fungos se distribuíram por toda a espuma, não se restringindo apenas a camada superficial do meio suporte, revelando que os fungos apresentaram alta afinidade pela espuma de poliuretano em todas as três etapas estudadas, sendo a mesma considerada um bom suporte imobilizador.

É imperativo o aperfeiçoamento do sistema a fim de que a DQO possa encaixar-se dentro dos padrões de lançamento exigido. O estudo da concentração de glicose a ser aplicada no reator é imprescindível, a fim de que sua presença atue somente como fonte primária de carbono nas reações de biodegradação, condicionando o meio para um funcionamento enzimático pleno.

7. REFERÊNCIAS

- ABIT- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de confecção. Disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em: 15 de setembro de 2016.
- AGHAIE-KHOUSZANIA,M.; FOROOTANFAR,H.; MOSHFEGH,M.; KHOSHAYANDC, M.R.,;FARAMARZI,M.A. Decolorization of some synthetic dyes using optimized culture broth of laccase producing ascomycete *Paraconiothyrium variable*. **Biochemical Engineering Journal**, v.60, p.9– 15,2012.
- ALMEIDA E.J.R. **Estudo da biorremediação dos azo corantes têxteis Acid Blue 161 e Procion Red MX-5B por fungos filamentosos em solução simples e solução binária associado a testes de toxicidade com *Lactuca sativa* e *Artemia salina*.** Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas Universidade Estadual Paulista) Rio Claro, 2013.
- ALMEIDA, D. G.; SILVA, M. G. C.;MIRANDA, R. C. M.; MACIEL, C. C. S.; GUSMÃO, N. B. Descoloração do corante Índigo Carmim e produção de Lacase por fungos filamentosos. **Scientia Plena**, v. 8, n. 5, p. 059903, 2012.
- ALMEIDA, E.J.R. ;CORSO, C.R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v.112 p.317–322, 2014.
- ANDRADE, F.V. **Preparação, caracterização e aplicação de um material catalizador para os processos fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea.** Dissertação (Mestrado em química- Química Inorgânica), Universidade Federal de Minas Gerais- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- 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.
- ANSARI, Z., KARIMI, A., SEDGHI3,S., RAZZAGHI, M., EBRAHIMI, S., Glucose oxidase effect on treatment of textile effluent containing reactive azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal Of Chemical Technology & Biotechnology*,: [s.n.],2017. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5170/abstract>>. Acesso em: 01 mar. 2017.
- APHA . *Standard methods for water and wastewater examination*, 21th ed., American Public Health Association, Washington, DC, USA, 2005.

ARICA, M.Y., BAYRAMOGLU, G., Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. **Journal of Hazardous Materials** v.149, p.499–507, 2006.

ASGHER,M., KAUSAR,S.,BHATTI,H.N.,SHAH,S.A.H., ALI,M. Optimization of medium for decolorization of Solar golden yellow R direct textile dye by *Schizophyllum commune* IBL-06. **International Biodeterioration & Biodegradation**. V. 61, p.189–193, 2008.

ASSADIA, M.M., JAHANGIRIB, M.R. Textile wastewater treatment by *Aspergillus niger*. **Desalination**. V.141,p.1-6, 2001.

BAÊTA, B.E.L. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil utilizando reatores anaeróbios de membranas submersas(SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP)**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de ciências exatas e biológicas. Programa de pós-graduação em engenharia ambiental. 2012.

BANKOLE,P.O.,ADEKUNLE,A.A.,OBIDI,O.F. OLUKANNI, O.,GOVINDWAR,S.P. Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugosa* from dye wastewater polluted soil, **Journal of Environmental Chemical Engineering**.<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.050>, 2017.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da indústria Têxtil** - Série P+L. São Paulo.p. 77, 2009.

BELLOU, S., MAKRI, A., SARRIS, D.;MICHOS, K., RENTOUMI, P., CELIK, A., PAPANIKOLAOU, S., AGGELIS, G., The olive mill wastewater as substrate for single cell oil production by *Zygomycetes*. **Journal Biotechnology**. v.170, p.50-59, 2014.

BELTRAME, L.T.C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. Dissertação (Mestrado de Engenharia química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.

BENNET JW, FAISON BD. Use of fungi in biodegradation. In: Hurst CJ, Knudsen GR, McInerney MJ, Stetzenbach LD, Walter MV, editors. **Manual of environmental microbiology**. Washington, D.C.: ASM, p. 758–65, 1997.

BLÁNQUEZ, P., SARRÀ, M., VICENT,M.T. Study of the cellular retention time and the partial biomass renovation in a fungal decolourisation continuous process. **Water Res.**v.40, p.1650–1656, 2006

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA**. Resolução do CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 20 set. 2016.

BRITO, N. Utilização de fungos na remediação de efluentes industriais. In: FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, FACULDADES INTEGRADAS CLARETIANAS, 4., 2004, Rio Claro. **Anais...** Rio Claro: Faculdades Integradas Claretianas, 2004. .

CAMPOS,R. KANDELBAUER,A. , ROBRA, K.H. CAVACO-PAULO,A. Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*. Journal of Biotechnology.v. 89p.131–139.2001

CEARÁ. Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Ceará- SEMACE. Portaria N02 de 2 de fevereiro de 2017. Disponível em <<http://www.semace.ce.gov.br/institucional/coema/resolucoes-estaduais-2/>>. Acesso em: 29 mar . 2016.

CEARÁ. Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Ceará- SEMACE. Portaria N157 de 22 de julho de 2002. Disponível em http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95>. Acesso em: 29 set . 2016.

CHENG, Z., XIANG-HUA,W., PING, N. Continuous Acid Blue 45 decolorization by using a novel open fungal reactor system with ozone as the bactericide. **Biochem. Eng. J.v.** 79,p.246–252, 2013

COELHO, G.D. Purificação parcial do sistema enzimático produzido por *Psilocybe castenella* CCB444 durante crescimento em solo. Tese (Doutorado em Biodiversidade vegetal meio ambiente), 2013.

COEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente (do Estado do Ceará). **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: 29.ago, 2016.

CORTAZAR-MARTINEZ, C.A., GONZÁLES-RAMÍREZ, CORONEL-OLIVARES, C., ESCALANTE-LOZADA, J.A. CASTRO-ROSAS, J, VILLAGÓMEZ-IBARRA, J.R.Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de La industria textil. **Universida y Ciencia**, v.28,, p.187-199,2012

DAÂSSI,D., MECHICHI,T., NASRI, M., RODRIGUEZ-COUTO,S. Decolorization of the metal textile dye Lanaset Grey G by immobilized white-rot fungi. **Journal of Environmental Management**. v.129 p.324-332,2013.

DIOS,M. À.F., CAMPO,A.G.,FERNÁNDEZ,F.J., RODRIGO,M., PAZOS,M., SANROMÁN,M.A. Bacterial–fungal interactions enhance power generation in microbial fuel cells and drive dye decolourisation by an ex situ and in situ electro-fenton process. **Bioresource Technology**. v. 148, p.39-46, 2013.

DOMINGUEZ, A., RODRIGUEZ-COUTO, S., SANROMAN, M.A. Dye decolorization by *Trametes hirsuta* immobilized into alginate beads. **World J. Microbiol. Biotechnol.** v.21, p.405-409, 2005.

ELISASHVILI, V.; KACHLISHVILI, E. Physiological regulation of laccase and manganese peroxidase production by white-rot Basidiomycetes. **Journal of Biotechnology**, v.144, p.37– 42, 2009.

ESPOSITO,E.; AZEVEDO,J.L. **Fungos: Uma introdução biologia, bioquímica e biotecnologia**. EDUCS, 2004.

FABREGAT,M., LUCAS, D., TUOMIVIRTA,T., FRITZE, H., PENNAEN,T., MOZAZ,S.R. BARCELÓ,D., CAMINAL,G., VICENT,T. Study of the effect of the bacterial and fungal communities present in real wastewater effluents on the performance of fungal treatments. **Science of the Total Environment**.v.579,p-366-377, 2016.

FALZONI, J.;Journal Soc. Dyes Colour, 25, 67, 1995.

FOSTER, J. W. **Chemical Activities of Fungi**. New York: Academic Press.p.648, 1949.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. fungal decolorization of dye wasteaters: A review. **Bioresource Technology**, v.79, p. 251-262, 2001.

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

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (FEMA); FUNDAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS(FIEMG). **GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL**. Minas Gerais, p.64, 2014.

GAO, Q.T., WONG, Y.S., TAM, N.F.Y. Removal and biodegradation of nonylphenol by immobilized *Chlorella vulgaris*. **Bioresour. Technol.** v.102, p.30-38,2011.

GAYLARD, C. C.; BELLINASO, M. L.; MANFIO, G. P. Aspectos biológicos e técnicas da biorremediação de xenobióticos. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, v. 8, n. 34, jan./jun. 2005. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br/edicoes/ed34.php>>. Acesso em: 10 set. 2016.

GE Y, YAN L, QINGE K. Effect of environment factors on dye decolourization by *P. sórdida* ATCC90872. In: a aerated reactor. **Process Biochem** v.39, p.1401–5. 2004

GHASEMI, F. TABANDEH, F.; BAMBAL, B.; RAO SAMBASSIVA, K.R.S. Decolorization of different azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* RP78 under optimal condition. **Int. J. Envirometal Science Technologi**, v.7, p. 457-464. 2010.

GOMI, N., YOSHIDA, S., MATSUMOTO, K., OKUDOMI, M., KONNO, H., HISABORI, T., SUGANO, Y. Degradation of the synthetic dye amaranth by the fungus *Bjerkandera adusta* Dec 1: inference of the degradation pathway from an analysis of decolorized products. **Biodegradation**, v.22, p.1239-1245, 2011.

GOU, M., QU, Y., ZHOU, J., MA, F., TAN, L. Azo dye decolorization by a new fungal isolate, *Penicillium* sp. QQ and fungal-bacterial cocultures. **Journal of Hazardous Materials**. v.170, p. 314–319, 2009.

GRIFFIN, D.H. **Fungal Physiology**. New York: Wiley-Liss, p.458, 1994.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.
<http://www.sinditextilce.org.br/index.php?page=sindicato.html&menu=menu_sinditextil> Acesso em 29/8/2016.

HOFRICHTER, M. Review: lignin conversion by manganese peroxidases (MnP). **Enzyme and Microbial Technology**, v. 30 p.454-466, 2002.

HOSHINO, F, KAJINO, T. SUGIYAMA, H., ASAMI, O & TAKAHASHI, H. **Thermally stable and hydrogen peroxide tolerant manganese peroxidases (MnP) from *Lenzites betulina***. **FEBS Letters**, 530: p. 249-252, 2002.

HU, L., ZENG, G., CHEN, G., DONG, H., LIU, Y., WAN, J., CHEN, C., GUO, Z., YAN, M., WU, H., YU, Z. Treatment of landfill leachate using *immobilized Phanerochaete chrysosporium* loaded with nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**. v.301, p.106–118, 2016.

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

JAHNEL, M. C.; CARDOSO, E. J. B. N.; DIAS, C. T. S.. Determinação do número mais provável de microrganismos do solo pelo método de plaqueamento por gotas. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa , v. 23, n. 3, p. 553-559, 1999 . Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-

068319990003000008&lng=en&nrm=iso Acesso em 13 Junho 2016.<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-068319990003000008>.

KAMIDA HM, DURRANT LR, ROSIM MONTEIRO RT, DUTRA DE ARMAS E. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química. Nova** v.28p.629–32. 2005

KAPDAN, I. K.; KARGI, F.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. effect of environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff by *C. versicolor*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, p.381–387, 2000.

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

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

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 01, p. 78-82, São Paulo, 2002.

LEAO, M. D. et al. Controle ambiental na industria textil: acabamento de malhas.1 edicao. Projeto Minas Ambiente. Editora Segrac. Belo Horizonte, 2002.

LI, H.,XU, B.,TANG, L., ZHANG, J.,MAO, Z. Reductive decolorization of indigo carmine dye with *Bacillus* sp. MZS10. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 103, p. 30-37, 2015.

LI, S.C. & KANE, P.M. The yeast lysosome-like vacuole: endpoint and crossroads. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1793, n. 4, p. 650-663, 2008.

LIBRA, J.A., BORCHERT, M., BANIT, S., Competition strategies for the decolorization of a textile-reactive dye with the white-rot fungi *Trametes versicolor* under non-sterile conditions. **Biotechnol. Bioeng.** v.82, p.736–744,2003.

LIU,Y.,HU,T.,ZHAO,J.,LV,Y.,REN,R. Simultaneous removal of carbon and nitrogen by mycelial pellets of a heterotrophic nitrifying fungus-*Penicillium* sp. L1. **Journal of Bioscience and Bioengineering**.v.123, p.223-229, 2016.

LOPES, M. S. S.; OLIVEIRA, P. C. C.; ANDRADE, M. V. F.; ARAÚJO, R. S.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. A. Removal of macronutrients from effluent of a

cashew nut industry by using a batch aerobic reactor with fungal inoculums. **Eng. Sanit. Ambient**, v.16, n.1, p. 17-26, 2011.

LOPEZ, M.J.; GUIADO G.; VARGAS-GARCIA M.C.; SUAREZ-ESTRELLA F.; MORENO J. Decolorization of industrial dyes by ligninolytic microorganisms isolated from composting environment. **Enzyme Microb Technology**, v.40, p.42–5, 2006.

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

MELO G.G., BRAZ C.C., AMADOR V.C., DIAS, E.C., ALMEIDA E.S., SILVA D.P.D., BEZERRA S. R. M., COELHO G.D. estudos preliminares sobre atividade adsorptiva do corante vermelho congo pelo fungo *Lentinus crinitus*. **REVISTA SAÚDE E CIÊNCIA**. v.3,p.312-320, set-dez, 2014.

MODA, E.M.; HORRI, J.; SPOTO, M.H.F. Edible mushroom *Pleurotus sajorijo*-caju production on washed and supplemented sugarcane bagasse. **Scientia Agricola**, v.62, p.127-132, 2005.

NOVAES, T.A.C. **Fungos no tratamento de manipueira**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo grande, 2011.

NOVOTNÝ, C., SVOBODOVÁ, K., KASINATH, A., ERBANOVA, P. Biodegradation of synthetic dyes by *Irpelex lacteus* under various growth conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.54, p.215 – 223, 2004.

NUNES, E.O. **Influência do pH e concentração inicial de glicose na produção de biomassa do fungo *ganoderma australe* (fr.) pat.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- UFSC, Florianópolis, 2001.

OLLIKKA P, HARJUNPAA T, PALMU K, MANTSALA P, SUOMINEN I Oxidation of Crocein Orange G by lignin peroxidase isoenzymes. Kinetics and effect of H₂O₂. **Appl. Biochem. Biotechnology**, v.75, p.307-321, 1993.

ORTIZ, E. ELDON R.R. , PAKSHIRAJAN K ,HULLEBUSCH E. , LENS, P.N.L. **Fungal pelleted reactors in wastewater treatment: Applications and perspectives**. Chemical Engineering Journal, v.283 p.553–571, 2016.

OTTONI,C. Descoloração de corantes têxteis por fungo lignolítico em condições de pH e salinidade elevada. Tese (Engenharia Química e Biológica). Universidade do Minho, 2012.

PAKSHIRAJAN K, KHERIA S. Continuous treatment of coloured industry wastewater using immobilized *Phanerochaete chrysosporium* in a rotating biological contactor reactor. **Journal Environmental Manage**, v.101, p.118–23, 2012.

PANDEY BV, UPADHYAY RS. Spectroscopic characterization and identification of *Pseudomonas fluorescens* mediated metabolic products of Acid Yellow-9. **Microbiol Res**,161:p.311–5, 2004.

PANHOTA,R.S. Degradação da glicose pelo bacterioplâncton: Mineralização e formação de produtos intermediários. Dissertação (Ecologia e Recursos Naturais), Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais,UFSCar, São Carlos,104p, 2002.

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

PAPANIKOLAOU, S., GALIOTOU-PANAYOTOU, M., FAKAS, S., KOMAITIS, M., AGGELIS, G. Citric acid production by *Yarrowia lipolytica* cultivated on olive-mill wastewater-based media. **Bioresour. Technol.** 99, 2419-2428, 2008.

PAULA, A. Adsorption of remazol blue RR from textile effluents using *Azadirachta indica* leaf powder as an alternative adsorbent. **Adsorption Science and Technology**, London, v. 27, n. 5, p. 461-478, 2009.

PAZARLIOGLU,N.K.; UREK, R. O.; ERGUN,F. Biodecolourization of direct blue 15 by immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. **Process Biochemistry**. Oxford,v.40, p.1923-1929, 2005.

PEREIRA, A.,R.,B.,BUENO, F. L.; SANTOS, S.C., LIMA, C. A. A., DIAS, A. L.T. Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos. **Holos Environment**, v.10 n.2, 2010 p.165. issn: 1519-8634(online).

PEREIRA, A.R.B.; FREITAS, D.A.F. Uso de micro-organismo para a biorremediação de ambientes impactados. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.6, nº 6, p. 975 – 1006, 2012.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. **Revista Química Têxtil**, São Paulo, v. 21, n. 52, p. 22-39, 1998.

QU, Y., SHI, S., MA, F., YAN, B. Decolorization of reactive dark blue K-R by the synergism of fungus and bacterium using response surface methodology. **Bioresour. Technol.** 101, 8016-8023, 2010.

RAJU, N. S. et al. Isolation and evaluation of indigenous soil fungi for decolorization of textile dyes. **Journal of Applied Sciences**, Islamabad, v. 7, n.2, p. 298-301, 2007.

RODRIGUES, K. A. Aplicação de fungos em reatores para o tratamento de efluentes industriais. In: Rodrigues, K. & Marinho, G. (Eds), **Fungos e águas residuárias industriais: nova tecnologia**, Recife:Imprima, p.13-29, 2012.

RODRIGUES, K. A., SAMPAIO, G. M. M. S., ZAIAT, M., SANTAELLA, S. T. Influência da glicose no consumo de fenol por *Aspergillus niger* AN 400 de meio sintético em reatores em batelada. **Engenharia Sanitária**, jun/jul/ago, 2007.

RODRIGUES, K.; LIMA, K. M.; SILVA, G. M.; SILVA, G.; CUNHA, P. PESSOA, R. Remoção de corante por uso de *Aspergillus niger* AN400 em reator em bateladas sequenciais. **Quím. Nova**, vol.34, n.7, 2011.

SANGTIEAN,T., SCHIMIDT,S. Growth of subtropical EMC fungi with different nitrogen sources using a new flotation culture technique. **Mycol.RES**, v. 106, n. 1, p. 75-85, 2002.

SANTOS, A. P. L; FERNANDES, D. S. Análise do impacto ambiental gerados no ciclo de vida de um tecido de malha. Florianópolis. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, v. 4, n. 7, p. 1-17, 2012.

SANTOS, E. A. Funcionalização, caracterização e estudos de aplicação ambiental do argilomineral haloisita. Dissertação. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SANTOS, S. Impacto Ambiental Causado pela Indústria Têxtil. Universidade Federal de Santa Catarina - Engenharia de Produção e Sistemas (PPGEP). Florianopolis. 2007.

SANTOS,A.D.O.; SOUZA, A.M.; BARRETO, I.; RODRIGUES,K.; MARINHO,G.WANDERLEY,C.R. Degradação de índigo carmim em reator em bateladas sequenciais com *aspergillus niger* AN400 no tratamento de água residuárias têxtil *in natura*. **AIDIS**, V.8,N.3, P. 3328-343, 2015.

SANTOS,G.C. **Análise comparativa da capacidade de remoção do corante direct blue 71 em solução pelos fungos *Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus oryzae***. Dissertação (Mestrado em Ciências biológicas) – UNESP, 2011.

SANTOS,S. **Impacto ambiental causado pela indústria têxtil**. Santa Catarina, 1997.
SEN, K. S., RAUT, S., BANDYOPADHYAY,P., RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal biology reviews**. 1-22, 2016.

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

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

SILVA, K.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.

SILVA, L.V.C.; ANDRADE,M.V.; RODRIGUES,K.;MARINHO,G.; Tratamento de efluente sintético de laticínio em reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger* AN400. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.4, p.371-380, 2013.

SINGH, G.;CAPALASH, N.; GOEL, R.; SHARMA,P, Enzyme and Microbial Technology ,V.41,p.794–799, 2007.

SOLÍS, M.; SOLÍS, A.; PEREZ, H. I.; MANJARREZ, N.; FLORES, M. Microbial decolourization of azo dyes: a review. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 1723-1748, London, 2012.

SPERLING, MARCOS VON. **PRINCÍPIOS DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**.2.ed.BELO HORIZONTE: DESA, 2005.443 p. v. 1.

TOBIN, J.M.; WHITE C, GADD G.M. Metal accumulation by fungi: applications in environment biotechnology. **Journal Industrial Microb**.v.13, p.126–30,1994.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N.P.; WUST, C. **Indústria têxtil: sustentabilidade, impacto e minimização**. IN: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL. PORTO ALEGRE/RS, 2015.

TRIGUEROS, D.E.G. **Avaliação da Cinética de Biodegradação dos Compostos Tóxicos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e Fenol**. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química, área Desenvolvimento de Processos Químicos. Universidade Estadual do Oeste do Paraná), Curitiba, 2008.

VASCONCELOS, N.M.; PINTO, G. A. S.; ARAGÃO. **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.

VINCIGUERRA V, DANNIBALE A, DELLEMONACHE G, SERMANI GG
Correlated effects during the bioconversion of waste olive waters by *Lentinus edodes*. **Bioresource Technol.** v.51:p. 221-226, 1995.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade de águas e ao tratamento de esgotos.** 3 edição, v.1, 2005.

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

YAKUBU, M. B. Biological approach to oil spills remediation in the soil. **African Journal of Biotechnology**, Nigeria, v. 6, n. 24, p. 2735-2739, Dec. 2007.

YANG, S., HAI, F.I., NGHIEM, L.D., PRICE, W.RODDICK, F., MOREIRA, M.T., MAGRAM, S.F.,. Understanding the factors controlling the removal of trace organic contaminants by white-rot fungi and their lignin modifying enzymes: a critical review. **Bioresour. Technology.** v.141, p.97-108, 2013.

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 onto SnO₂. **Applied Catalysis B: Environmental.** V. 107, p.42-51, 2011.

ZHANG, F. M., KNAPP, J. S.; TAPLEY, K. N. Development of bioreactor systems for decolorization of Orange II using White rot fungus. **Enzyme and Microbial Technology.** v.24, p.48–53, 1999.

ZHANG, Y. GUOHE HUANG, G. NA, C., XIN, X. , LIU, X. , RAMAN, M., YAO, Y. WANG, W. DOBLE, M. Transport of anionic azo dyes from aqueous solution to gemini surfactant-modified wheat bran: Synchrotron infrared, molecular interaction and adsorption studies. **Science of the Total Environment** v.595, p.723–732, 2017.