



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

KARLA MAYARA LIMA DA SILVA

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL *IN NATURA* POR *ASPERGILLUS NIGER*
AN 400 INOCULADO EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS

DEZEMBRO, 2012



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

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL *IN NATURA* POR *ASPERGILLUS NIGER*
AN 400 INOCULADO EM REATORES EM BATELADA

KARLA MAYARA LIMA DA SILVA

Orientador: Prof. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa

Co-orientadora: Dra. Glória Maria Marinho Silva

FORTALEZA – CE
DEZEMBRO, 2012

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)

- S586t Silva, Karla Mayara Lima da.
Tratamento de efluente têxtil in natura por aspergillus niger an 400 inoculado em reator em batelada /
Karla Mayara Lima da Silva. - 2012.
89 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2012.
Orientação: Profa. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa.
Coorientação: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva.
1. Fungos. 2. Índigo Carmim. 3. Tratamento Biológico. I. Título.

CDD 628

KARLA MAYARA LIMA DA SILVA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL *IN NATURA* POR *ASPERGILLUS NIGER*
AN 400 INOCULADO EM REATORES EM BATELADA**

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

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

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

INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ - IFCE

Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva

INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ - IFCE

Prof. Dra. Denise Conceição de Gois Santos Michelin

CENTRO UNIVERSITÁRIO DE UNIÃO DA VITÓRIA – UNIUV/PR

Dedico este trabalho a Deus por estar sempre comigo e por me conceder a presença de meus queridos pais, Roziane Vieira e Raimundo Júnior. E em memória de Álvaro Lima da Silva, meu eterno irmão, e Izaura Ferreira, minha bisavó.

“Evite o mal e pratique o bem. E você terá uma casa para sempre.”

Salmo 37: 27

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força nos momentos de fraqueza, e por seu infinito amor que me fez superar todas as barreiras na conclusão deste trabalho e por me fazer sempre buscar a verdade.

Aos meus pais Roziane e Júnior que me deram a vida e me ensinou a vivê-la com dignidade, não bastaria um obrigado. A vocês meus pais, que me iluminaram nos caminhos obscuros com afeto e dedicação para que trilhasse sem medo e cheia de esperança. Ainda pela total doação e muitas vezes pela renúncia aos seus sonhos, para que, pudesse realizar o meu.

Não poderia esquecer-me de meu eterno irmão Álvaro Lima, que apesar de não estar entre nós, fez-me enxergar o verdadeiro sentido pelo qual estamos aqui e pelo seu exemplo de coragem que me faz ver que a vida não é tão difícil quanto a tornamos. E a minha bisavó Izaura que demonstrou que nunca é tarde pra amar e ser amada, que ela descanse em paz.

A minha grande orientadora e em muitos momentos amiga, professora Kelly Rodrigues, pela sua dedicação incondicional e paciência, ainda pela sua ajuda, pois sem ela não teria conseguido obter êxito no trabalho. E principalmente, pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM), o qual se tornou durante 5 anos uma segunda casa e foi nela que conheci pessoas maravilhosas.

Ao meu querido Marcus Vinicius, que sempre me ajudou. Ainda aos meus eternos amigos Patrícia, Nívea, Lilian, Zuleika, João Paulo, Israel, Nazaré, Isabel, Raquel e Marcela. E pela grande empenho de amigos feitos durante a pesquisa, nos nomes de Jéssica e Adriano, e do companheirismo de Sara, Helisson, André e Luana.

Ao Laboratório de Tecnologia Química pelo apoio a pesquisa, no nome do professor Rinaldo Araújo, e aos amigos Alice, Ivan, Julie e Mira.

A Professora Dra. Glória Maria Marinho Silva e a Dra. Denise Conceição de Gois Santos Michelin pela participação na banca julgadora.

A Capes - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo fomento da bolsa.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a remoção do corante Índigo Carmim contido em efluente têxtil *in natura* diluído a 10% (v/v) pelo uso de biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400 em reator em bateladas sequenciais (RBBS). A pesquisa foi desenvolvida em escala laboratorial e compreendeu quatro fases distintas: imobilização da biomassa fúngica, montagem e operação do reator RBBS e contagem e plaqueamento de micro-organismos. O reator foi preenchido com a água residuária diluída a 10% (v/v) no início de cada semana e o mesmo operado em ciclos com tempo reacional de 48 h, abrangendo o experimento o total de 43 ciclos que perfizeram 86 dias. Foi utilizada a glicose (3 g.L^{-1}), como fonte primária de carbono, e a partir do 25º ciclo, foi suspensa a adição de sulfato de amônio e de nitrato de sódio ao efluente diluído, constituindo assim as Etapa I e Etapa II. O afluente – água residuária diluída que alimentou o reator – e o efluente – resultante do final de cada ciclo reacional – foram monitorados pela determinação das variáveis: concentração de corante, demanda química de oxigênio (DQO) bruta e dissolvida e pH. O efluente têxtil apresentou variações com relação às variáveis monitoradas durante o tratamento biológico aplicado. Na Etapa I, a média de remoção do corante foi de 55% contra eficiência média de 83%, na Etapa II. Em contrapartida, na Etapa II, houve diminuição na eficiência de DQO bruta e dissolvida em relação à Etapa I, registrando-se média de DQO bruta de 75% (Etapa I) e 69% (Etapa II) e de 85% (Etapa I) e 69% (Etapa II) para DQO dissolvida. O tratamento biológico de efluente têxtil *in natura* com o reator em bateladas sequenciais com inóculo de fungos pode ser uma alternativa, embora dependendo das características do efluente possa ser requerida sua diluição, sendo que neste estudo foi observada a necessidade de estudar mecanismos outros que estabeleçam maiores eficiências de tratamento.

Palavras-Chave: Fungos, Índigo Carmim, Tratamento Biológico

ABSTRACT

In this study the removal of indigo carmine dye contained in textile effluent fresh diluted to 10% (v/v) by using immobilized biomass of *Aspergillus niger* AN 400 in sequencing batch reactor (SBR). The research was conducted on laboratory scale and comprised four phases: immobilization of fungal biomass, installation and operation of the reactor RBBS and counting and plating of micro-organisms. The reactor was filled with wastewater diluted to 10% (v/v) at the beginning of each week and operated in cycles with the same reaction time of 48 h, covering the experiment total of 43 cycles totaled 86 days. We used glucose (3 g L^{-1}), as a primary source of carbon, and from the 25th cycle, was suspended the addition of ammonium sulfate and sodium nitrate to dilute effluent, thus the Step I and Step II. The affluent - diluted wastewater that fueled the reactor - and the effluent - the resulting end of each reaction cycle - were monitored by determining the variables: dye concentration, chemical oxygen demand (COD) and pH and dissolved gross. The textile effluent showed variations with respect to the variables monitored during treatment applied biological. In Step I, the average stain removal was 55% against an average efficiency of 83% in Step II. In contrast, in Stage II, there was a decrease in gross efficiency of COD and dissolved in relation to Stage I, registering average COD of 75% gross (Stage I) and 69% (Stage II) and 85% (Stage I) and 69% (Stage II) to dissolved COD. Biological treatment of textile effluent in nature with the sequencing batch reactor with fungal inoculum may be an alternative, although depending on the characteristics of the effluent may be required dilution, and in this study we observed the need to study other mechanisms that establish higher processing efficiencies.

Keywords: Fungi, Indigo Carmine, Biological Treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organograma das etapas de beneficiamento têxtil: (a) DBO elevada, muitos sólidos e pH de neutro a alcalino; (a) e (b) pH neutro, temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados; (d) temperatura elevada e altos teores de DBO, alcalinidade e teor de sólidos totais; (e) DBO elevada, pH com valores de meio alcalino e muitos sólidos; (f) DBO baixa, pH fortemente alcalino e poucos sólidos; (g) Meio neutro a alcalino	21
Figura 2 - Estrutura química característica de um azocorante.....	25
Figura 3 - Estrutura molecular da 9,10-Antraquinona	25
Figura 4 - Estrutura molecular do <i>Índigo Blue</i>	26
Figura 5 - Organograma dos principais tratamentos industriais	35
Figura 6 - Possível rota de degradação do corante Índigo Carmim através da enzima <i>lacase</i> – I: <i>dehydroindigo</i> ; II: <i>isatin</i> ; III: <i>ácido antranílico</i>	39
Figura 7 - Estrutura molecular do corante têxtil Índigo Carmim presente no efluente de indústria têxtil empregado para tratamento em reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400	40
Figura 8 - Ilustração do reator biológico em bateladas sequencias com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400 preenchido com água residuária industrial têxtil diluída a 10% (v/v).	43
Figura 9 - Variação da concentração do corante Índigo Carmin durante os ciclos em estudo no reator RBBS.	49
Figura 10 - Variação da concentração do corante Índigo Carmin durante os ciclos em estudo no reator RBBS.	50
Figura 11 - Varredura do corante Índigo Carmim do ciclo C16 (Etapa I) durante a operação do reator RBBS.	51
Figura 12 - Varredura do corante Índigo Carmim do ciclo C19 (Etapa I) durante a operação do reator RBBS.	52
Figura 13 - Representação da reação de oxidação da glicose pela a espécie <i>Aspergillus Níger</i>	54
Figura 14 - Eficiências de degradação de corante e remoção de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I), durante a operação do reator RBBS.	55

Figura 15 - Concentração de matéria orgânica dissolvida dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I), durante a operação do reator RBBS.	56
Figura 16 - Concentração de matéria orgânica bruta, em termos de DQO bruta, dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I), durante a operação do reator RBBS.	56
Figura 17 - Concentração de matéria orgânica bruta, em termos de DQO bruta, dos ciclos 25º ao 43º (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.	58
Figura 18 - Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, dos ciclos 25º ao 43º (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.	58
Figura 19 - – Eficiências de degradação de corante e remoção de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, dos ciclos 25º ao 43º (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.	59
Figura 20 - Eficiências de degradação de corante e remoção de matéria orgânica, em termos de DQO bruta, dos ciclos 25º ao 43º (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.	60
Figura 21 - Variação do pH dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I) durante a operação do reator RBBS.	62
Figura 22 - Variação do pH dos ciclos 25º ao 43º (Etapa II) durante a operação do reator RBBS.	63
Figura 23 - Representação de Box-plot e desvio padrão (dp) quanto à eficiência de degradação do corante Índigo Carmim para a Etapa I e Etapa II durante a operação do reator em bateladas sequencias (RBBS) inoculado com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus Níger</i> AN 400.	65
Figura 24 - Representação de Box-plot e desvio padrão (dp) quanto à eficiência de degradação de matéria orgânica bruta para a Etapa I e Etapa II durante a operação do reator em bateladas sequencias (RBBS) inoculado com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus Níger</i> AN 400.	66
Figura 25 - Representação de Box-plot e desvio padrão (dp) quanto à eficiência de degradação de matéria orgânica dissolvida para a Etapa I e Etapa II durante a operação do reator em bateladas sequencias (RBBS) inoculado com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN 400.	67
Figura 26 - Ilustração de colônias fúngicas da espécie <i>Aspergillus niger</i> em placas de Petri após a realização do procedimento de contagem na Etapa I.	68
Figura 27 - Ilustração de colônias fúngicas da espécie <i>Aspergillus niger</i> em placas de Petri após a realização do procedimento de contagem na Etapa II.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas classes de corantes de acordo com o Colour Índex.....	22
Tabela 2 - Classificação dos corantes têxteis e suas respectivas estimativas de perdas em efluentes.	24
Tabela 3 - Exemplos de fibras naturais	27
Tabela 4 - Exemplos de fibras sintéticas	28
Tabela 5 - Principais poluentes do efluente têxtil.....	30
Tabela 6 - Macronutrientes e suas funções no metabolismo fúngico	33
Tabela 7 - Micronutrientes e suas funções no metabolismo fúngico	34
Tabela 8 - Estudos utilizando fungos na degradação de compostos poluentes.	37
Tabela 9 - Macronutrientes adicionados para composição da água residuária.	41
Tabela 10 - Composição da solução de Vishiniac adicionada na água residuária	41
Tabela 11 - Caracterização físico-química do efluente <i>in natura</i> diluído a 10% (v/v) contendo o corante Índigo Carmim durante a Etapa I (com compostos com nitrogênio).	47
Tabela 12 - Caracterização físico-química do efluente <i>in natura</i> diluído a 10% (v/v) contendo o corante Índigo Carmim durante a Etapa II (sem compostos com nitrogênio).	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_0	Concentração Inicial do Corante
a_1	Concentração Final do Corante
ABIT	Associação Brasileira de Indústria Têxtil
CI	Colour Index
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETDA	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRH	Política Nacional dos Recursos Hídricos
RBBS	Reator Biológico em Batelada Sequencial
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vii
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Geral	13
2.2 Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Panorama da Indústria Têxtil Mundial e do Ceará	14
3.2 Processamento Têxtil - Origem dos Efluentes	15
3.2.1 Fiação	15
3.2.2 Tecelagem	16
3.2.2.1 Tecidos não tecidos	16
3.2.2.2 Tecidos de malha	16
3.2.2.3 Tecidos planos	16
3.2.3 Engomagem	16
3.2.4 Beneficiamento	17
3.2.4.1 Pré - Tratamento	17
3.2.4.1.1 Desengomagem	18
3.2.4.1.2 Mercerização	18
3.2.4.1.3 Purga	18

3.2.4.1.4 Alvejamento	19
3.2.4.2 Tingimento	19
3.2.4.3 Acabamento final	20
3.3 Corantes Têxteis e a Problemática Ambiental	22
3.3.1 Classificação dos corantes	23
3.4 Índigo Carmim	28
3.5 Perfil Ambiental das Indústrias Têxteis e Padrões de Lançamento.....	29
3.6 Fungos e Exigências Nutricionais	32
3.7 Tratamento de Efluentes Têxteis e Aplicação de Fungos para Biorremediação	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Água Residuária Têxtil <i>in natura</i> Diluída a 10%	40
4.2 Inóculo	42
4.3 Reator Biológico em Batelada Sequencial (RBBS)	42
4.3.2 Montagem e Operação do Reator RBBS	43
4.3.3 Caracterização do efluente e afluente industrial <i>in natura</i> diluído a 10%	44
4.3.3.1 Corante	44
4.3.3.2 pH	45
4.3.3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	45
4.4 Análise de Co-produtos da Degradação Via Espectroscopia UV-Vis	45
4.5 Tratamento Matemático e Estatístico dos Dados	45
4.6 Contagem de Micro-Organismos na Água Residuária	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Caracterização do Efluente Industrial Têxtil Diluído a 10%	47
5.2 Degradação do Corante Índigo Carmim na Presença e Ausência de Fonte Adicional de Nitrogênio	48
5.3 Análise de Co-Produtos da Degradação Via Espectroscopia UV-Vis	50

5.4 Verificação da Estabilidade Quanto a Degradação do Corante Índigo Carmim e Matéria Orgânica nas Etapa I e II Através de Representações Gráficas Tipo <i>Box-plot</i>	64
5.5 Contagem e Plaqueamento de Micro-Organismos	67
6 CONCLUSÕES	70
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso renovável e indispensável à vida, sendo sua disponibilidade um dos fatores que moldam o equilíbrio do ecossistema. A oferta de água está ligada diretamente a sua qualidade e finalidade de seu uso, não basta apenas quantidade, a água deve possuir condições físicas e químicas adequadas para sua utilização pelos organismos (BRAGA *et al.*, 2002).

As indústrias têxteis constituem uma das principais atividades econômicas do Brasil. Porém, o processamento têxtil caracteriza-se pelo consumo intenso de água e de corantes, e consequentemente, é o responsável pela a geração de efluentes com elevado nível de coloração, sendo a cor o primeiro parâmetro visualmente identificável (KILIÇ *et al.*, 2007). Quando não tratados adequadamente, estes efluentes contaminam corpos hídricos receptores, além de oferecerem riscos à saúde pública (MOHAN *et al.*, 2002; OZER *et al.*, 2005).

Entretanto, muitas indústrias que utilizam as águas não tratam ou utilizam sistemas de tratamentos ineficientes para a remoção de poluentes de seus efluentes e acabam por dispô-los de forma inadequada nos corpos hídricos, alterando as características químicas, físicas e biológicas destes. Um corpo hídrico possui determinada capacidade de degradação de poluentes por vias naturais, como degradação biológica, degradação por radiação U.V – proveniente do sol – e etc. Contudo, quando a carga de poluentes de uma indústria é muito grande, esta capacidade suporte é facilmente ultrapassada. Assim, com o passar do tempo, o corpo hídrico fica totalmente poluído e, então, pode-se iniciar uma sequência de contaminação de outros corpos receptores, além da contaminação de animais e seres humanos que consumirão estas águas (GOMES, 2009).

Os problemas associados à presença de corantes têxteis em efluentes geram preocupação ambiental, pois os despejos industriais têxteis quando lançados no ambiente sem tratamento prévio, são altamente tóxicos à vida aquática e reduzem a transparência de água, afetando o processo de fotossíntese e diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido que é essencial a biota aquática (YESILADA *et al.*, 2003; AKSU, 2005).

Além disso, deve também ser levada em consideração a capacidade que alguns corantes têm de sofrerem transformações no meio quando ingeridos, levando à formação de produtos mais nocivos do que o próprio corante por possuírem propriedades cancerígenas e de alto poder mutagênico (ANASTÁCIO FERRAZ, 2008).

Os corantes tipo indigóides são considerados um dos mais importantes entre as classes de corantes, com principal aplicação no setor industrial para o tingimento de roupas (*blue*

jeans). Apesar do seu valor econômico, quando administrado inadequadamente no meio ambiente, causa problemas ambientais e ao entrar em contato com os seres humanos podem ser carcinogênicos e conduzir a toxicidades agudas que afetam o sistema reprodutivo, neurológico e no crescimento do indivíduo (BOLZON, 2007).

Nos últimos anos, regulamentações rigorosas têm sido estabelecidas em muitos países em relação ao descarte de efluentes coloridos. A legislação governamental está se tornando cada vez mais rigorosa, especialmente nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, no que diz respeito à remoção de cor dos efluentes industriais. A aplicação desta lei continuará a assegurar que indústrias têxteis e de outros corantes tratem seus efluentes para que se ajustem aos padrões requeridos, minimizando o impacto ambiental (ANJANEYULU *et al.*, 2005).

Neste contexto, acerca da toxicidade deste corante e os problemas ambientais causados pelo lançamento de efluentes têxteis, é importante o desenvolvimento de técnicas que promovam a sua completa remoção de águas residuárias.

Dentre as múltiplas estratégias aplicadas para a eliminação de corantes têxteis, a biodegradação começa a ocupar um lugar de destaque por seu apelo ecológico e a utilização de fungos vêm se tornando uma alternativa viável para a remoção destes compostos no meio ambiente (BANAT *et al.*, 1996; GIANFREDA e RAO, 2004), em vista aos resultados promissores apresentados em várias pesquisas, como em trabalhos de Rodrigues (2006); Siqueira *et al.* (2009); Santaella *et al.* (2005); Lopes *et al.* (2011).

Tendo em vista o potencial dos fungos filamentosos para o tratamento de efluentes têxteis em reatores biológicos, esta pesquisa foi desenvolvida com propósito de remover o corante Índigo Carmim de efluente têxtil *in natura* diluído a 10%, utilizando reator em bateladas sequenciais (RBS) inoculado com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho se propõe avaliar a degradação biológica do corante Índigo Carmim contido em efluente *in natura* de indústria têxtil diluído a 10% pela espécie fúngica *Aspergillus niger* AN400 inoculada em reator operado em regime de bateladas sequenciais (RBS).

2.2 Específicos

- Caracterizar o afluente do reator RBS;
- Avaliar a influência da adição e da limitação de fonte adicional de nitrogênio sobre a eficiência de remoção do corante e matéria orgânica bruta e dissolvida;
- Verificar a formação de subprodutos através da varredura do corante Índigo Carmim contido no efluente têxtil *in natura* diluído a 10%;
- Verificar a estabilidade através do tratamento matemático e estatístico dos dados a partir da influência adição e da limitação de fonte adicional de nitrogênio sobre a eficiência de remoção do corante e matéria orgânica bruta e dissolvida;
- Verificar a relação entre a população de bactérias e fungos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama da Indústria Têxtil Mundial e do Ceará

A indústria têxtil Mundial nasceu no período colonial, desenvolveu-se acentuadamente no século XX e teve seu apogeu na década de 1940, quando chegou a ser considerada um setor industrial dinâmico de uma economia subdesenvolvida. Durante a Segunda Guerra Mundial, ocupou a segunda posição na produção têxtil mundial, o que lhe conferiu uma estrutura sólida (KON e COAN, 2005).

Atualmente, o setor industrial têxtil representa grande importância para a economia mundial, sendo um dos mais significativos consumidores de produtos químicos (BOHMER *et al.*, 2010).

De acordo com os dados da ABIT (Associação Brasileira de Indústria Têxtil), o Brasil é o quinto produtor mundial de produtos têxteis (ABIT, 2011), possuindo mais de 30 mil empresas no setor têxtil e de confecção. O parque têxtil gera 1,7 milhão de empregos diretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina, em toda a sua extensa cadeia, que inclui fios, fibras, tecelagens e confecções, sendo o segundo maior gerador do primeiro emprego (ABIT, 2011).

O Brasil compreende um dos maiores parques fabris do planeta e está na lista dos 10 principais mercados mundiais da indústria têxtil, onde ocupa o 2º lugar no fornecimento de índigo e o 3º quanto ao de malha, e ainda está entre os cinco principais países produtores de confecção, sendo hoje um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos (ABIT, 2011).

Grande parte das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, no entanto 80% a 90% do faturamento e a maior parcela de produção desse setor são devido às atividades das indústrias de grande porte. O capital investido nesses empreendimentos é basicamente nacional, com a maior concentração destas indústrias na região sudeste, seguida das regiões sul e nordeste do país (LEÃO, 2002).

Na região Nordeste, o Ceará fica em destaque como principal estado produtor, sendo o setor produtivo formado basicamente por médias e grandes empresas e ocupando o segundo lugar no país, embora os estados da Paraíba, Piauí e Rio Grande do Norte venham ganhando relevância. A indústria têxtil responde por 16,5% do PIB estadual. São 15 empresas que geram 18 mil empregos. Além destas segue-se também uma ramificação mais artesanal focada no segmento de produção de redes nos municípios de Jaguaruana e Irauçuba, esta também com bordados. A indústria têxtil no Ceará está concentrada espacialmente na Região

Metropolitana de Fortaleza e possui grandes empresas com alto grau de verticalização e foco na produção de fio de algodão e tecido *denin* (VIANA; ROCHA E NUNES, 2008).

3.2 Processamento Têxtil - Origem dos Efluentes

O processamento têxtil é um dos mais significativos consumidores de produtos químicos. Estes são aplicados na fabricação de fibras sintéticas, naturais e como auxiliares de beneficiamento.

As indústrias têxteis tem seu processo muito diversificado, algumas podem possuir todas as etapas do processo (fiação, tecelagem e beneficiamento), já outras podem ter apenas um dos processos (GOMES, 2009). O processamento têxtil é caracterizado basicamente em fiação, beneficiamento e acabamento. A composição dos efluentes têxteis varia de acordo com as diversas características dos processos produtivos, dificultando a consolidação de dados gerais. Os setores produtivos de tinturaria, estamparia e engomagem/desengomagem, que constituem a etapa de beneficiamento, são as principais etapas geradores de efluentes com concentrações de carga orgânica por matéria-prima ou produto. De acordo com a Sinditêxtil (2009); Alcântara e Aldin (1996), as etapas são distribuídas a seguir (Figura 1).

3.2.1 Fiação

A partir das fibras inicia-se o processo de fiação. O algodão é recebido na forma de fardos e após abertos seguem para o batedor onde ocorre a limpeza e desagregação das fibras. No batedor pode haver misturas de fibras, que por apresentarem características diferentes, não se misturam homogeneamente.

Fibras sintéticas como poliéster, que são produzidas em forma de filamentos, não necessitam passar pela fiação, mas para torná-las semelhantes às fibras naturais e melhorar seu aspecto final, são submetidas a corte na saída extrusora e fiadas normalmente.

Durante a fiação, ocorre o atrito das fibras entre si ou com outros materiais, que geram cargas elétricas superficiais. Estas cargas acarretam repulsão entre as fibras provocando a expulsão das fibrilas e forma de pó. Por isso, são aspergidos sobre as fibras sintéticas óleos lubrificantes. Esses óleos podem ser minerais com emulsionantes ou óleos vegetais etoxilados.

3.2.2 Tecelagem

Há três tipos de tecelagem: tecelagem de tecido plano, tecelagem de tecido de malha e de tecidos não tecidos.

3.2.2.1 Tecidos não tecidos

Tecidos não tecidos são têxteis produzidos a partir de mantas fibrosas estendidas, obtidas pela reunião de fibras suspensas no ar ou por ação eletrostática e ligadas pela aplicação de adesivos ou pela utilização de fibras termoplásticas unidas sob calor e pressão.

3.2.2.2 Tecidos de malha

A tecelagem de tecido de malha consiste no entrelaçamento dos fios em forma de laçadas, feitas por um conjunto de agulhas com um só fio que corre em forma de espiral.

3.2.2.3 Tecidos planos

A tecelagem em tecidos planos caracteriza-se pelo entrelaçamento de dois fios paralelos formados através de ligamentos em ângulo de 90°. O primeiro sistema é composto por fios que entram no tear no sentido do comprimento do tecido, chamado urdume. O segundo sistema é denominado trama e é composto por fios que cruzam alternadamente os fios de urdume no sentido da largura do tecido.

Os fios de urdume sofrem atrito e tensão durante a tecelagem, devido a velocidade dos teares. A tensão dos fios provoca o rompimento e consequentemente, perda de tempo para corrigir o problema e reativar o tear. Portanto, é necessário reforçar os fios submetendo-os a engomagem antes da tecelagem.

3.2.3 Engomagem

A engomagem consiste na impregnação e revestimento dos fios com substâncias adesivas, formando um filme. Sua finalidade é aumentar a resistência mecânica dos fios. A maior adesão entre as fibras torna o fio mais liso, sem fibras projetadas, diminuindo as tensões e atritos sofridos.

De modo geral, a goma deve ter:

- Boa fluidez;
- Bom poder de penetração;
- Poder de adesão à fibra;
- Boa capacidade de formação de película;
- Poder lubrificante sobre os fios engomados;
- Elasticidade e resistência a ruptura;
- Resistência a abrasão;
- Flexibilidade e maleabilidade;
- Resistência ao mofo;
- Facilidade de remoção;
- Custo econômico.

O amido de milho, mandioca (Brasil) ou de batata (Europa, Estados Unidos), ainda é o mais utilizado agente engomante, sendo aplicados após serem cozidos em água. Não é o mais indicado, pois necessitam de agentes auxiliares para melhorar seu desempenho, e apresenta problemas da retirada do tecido e aumenta a DBO do efluente, causando poluição ambiental.

Também são usados o álcool polivinílico, a carboximetilcelulose, o carboximetilamino e poliacrilatos. Existem também os *blends* – mistura de amido com substâncias que aumentam a adesividade da goma e evitam a formação de pó.

3.2.4 Beneficiamento

Os efluentes têxteis são gerados durante o beneficiamento. O beneficiamento engloba todas as etapas de transformação do tecido quanto à aparência, aumento da resistência, toque, capacidade de absorção de água e etc. Estas etapas são: pré- tratamento, tinturaria, estamparia e acabamento final.

3.2.4.1 Pré - Tratamento

Etapa que compreende operações que consistem basicamente em eliminar as impurezas naturais ou agregadas do substrato têxtil, preparando-o para os processos químicos que o seguem. O primeiro procedimento é a chamuscagem que consiste em queimar as fibrilas da superfície do tecido.

3.2.4.1.1 Desengomagem

A desengomagem visa à remoção de goma, adicionada na etapa da engomagem, tornando o material mais absorvente. Essa etapa depende totalmente da escolha da formulação da engomagem. Se forem usados apenas produtos solúveis em água como carboximetilcelulose, carboximetilamido, poliacrilatos ou álcool polivinílico, a desengomagem ocorre por simples lavagem do tecido com tensoativos, o que eliminará também gorduras e ceras de algodão e ceras de algodão. Se a goma utilizada tem base de amido, será eliminada através da degradação de por enzimas (amilase) ou por oxidação por peróxidos.

A desengomagem enzimática é muito eficiente, contudo apresenta um alto grau de poluição, já que o amido apresenta uma alta demanda biológica de oxigênio (DBO).

3.2.4.1.2 Mercerização

É um tratamento para artigos de algodão (ou linho) com solução concentrada de soda cáustica. Sua finalidade é conferir ao tecido ou malha características como:

- Maior brilho;
- Maior estabilidade dimensional;
- Maior resistência à tração, e a ruptura;
- Maior absorção de água;
- Melhor absorção de corantes;
- Maciez, isto é, superfície mais lisa.

3.2.4.1.3 Purga

A fibra de algodão é em média constituída por 90% de celulose e 10% de impurezas. Entre as impurezas estão gorduras, ceras, pectinas e sais minerais, que conferem a fibra um caráter hidrofóbico e impedem as operações de beneficiamento (ARAÚJO e CASTRO, 1987).

Essa etapa consiste na lavagem do fio, tecido ou malha, com a finalidade de retirar da superfície das fibras, óleos lubrificantes ou agentes de pós enceragem que possam prejudicar a uniformidade de umectação do tecido nas etapas seguintes. Considerando que nos processos de tingimento e estamparia as fibras interagem com a solução de corante, o material fibroso deve ser limpo para assegurar a livre penetração dos corantes.

3.2.4.1.4 Alveijamento

O alveijamento é indicado nos casos que o tecido acabado é branco ou tinto com cores claras e tem a finalidade o corante natural que se encontra sobre as fibras. No alveijamento são utilizados agentes oxidantes como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e clorito de sódio. Outra forma de alveijamento pode ser realizada através da adição de produtos ao algodão, sem a eliminação do corante natural.

3.2.4.2 Tingimento

O tingimento de tecidos começou a milhares de anos e a tecnologia moderna consiste de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

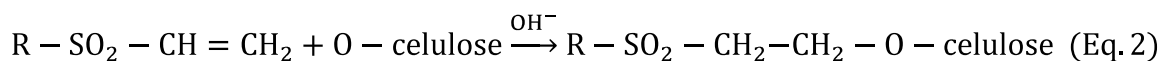
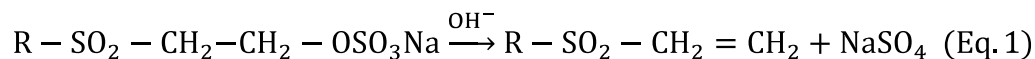
O tingimento consiste na aplicação de corantes ao substrato têxtil, com a finalidade de modificar ou adicionar uma cor aos mesmos. É a etapa mais complexa dentro o processo de beneficiamento, já que envolve uma grande variedade de corantes e auxiliares. A escolha do corante deve satisfazer os seguintes requisitos (BELTRAME, 2000):

- Afinidade: o corante deve fazer parte integrante da fibra após o tingimento;
- Igualização: a cor obtida deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil;
- Solidez: resistência aos agentes desencadeadores de desbotamento como a água clorada, suor, lavagem, luz e etc;
- Economia: não ultrapassar as quantidades estritamente necessárias de corante, produtos auxiliares e tempo de realização.

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. Em indústrias têxteis o tingimento pode ser realizado por processos contínuos ou descontínuos. No processo contínuo o tecido, depois de impregnado num banho contendo corantes, é espremido entre dois rolos e seco. No processo descontínuo, o tecido fica num movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares (BELTRAME, 2000).

A fixação do corante à fibra ocorre através de reações químicas, exemplificado nas equações 1 e 2, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos

correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).



A última etapa do tingimento é o tratamento final que consiste na lavagem à quente com detergentes para retirar o excesso de corantes, seguido pelo enxague em banhos correntes, isto evita que o corante que não se fixou a fibra, venha a se soltar (BELTRAME, 2000).

Os despejos de tingimento são variados, em função dos diferentes tipos de corantes e como são aplicados. Geralmente são volumosos, tem forte coloração e apresentarem toxicidade. Essa etapa é considerada especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como auxiliares, sulfetos, ácidos, álcalis e solventes, além da cor. Sendo a presença e a quantidades destes dependentes do tipo de corante utilizado (SOTTORIVA, 2002).

3.2.4.3 Acabamento final

A finalidade do acabamento final dos materiais têxteis é conferir-lhes qualidades especiais como toque, resistência ao uso, impermeabilização, etc. Para obter o resultado esperado são aplicadas resinas insolúveis, ou não, para, aumentar o brilho, evitar ataque microbiológico, aplicação de antimofos e etc.

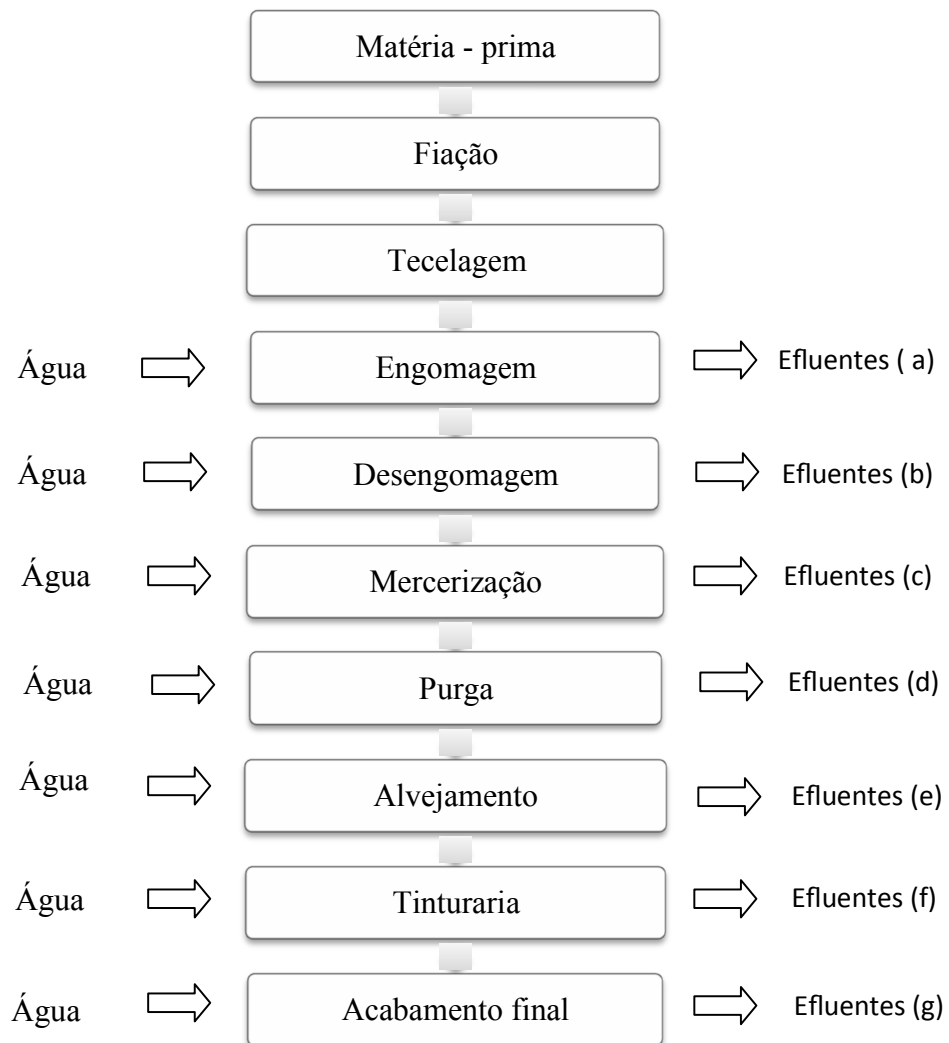


Figura 1 - Organograma das etapas de beneficiamento têxtil: (a) DBO elevada, muitos sólidos e pH de neutro a alcalino; (a) e (b) pH neutro, temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados; (d) temperatura elevada e altos teores de DBO, alcalinidade e teor de sólidos totais; (e) DBO elevada, pH com valores de meio alcalino e muitos sólidos; (f) DBO baixa, pH fortemente alcalino e poucos sólidos; (g) Meio neutro a alcalino. Fonte: Sinditêxtil (2009); Alcântara e Aldin (1996); Braile e Cavalcante, 1993.

3.3 Corantes Têxteis e a Problemática Ambiental

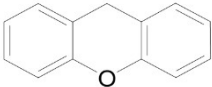
O uso dos corantes pelo homem começou a milhares de anos, na metade do século XIX, sendo extraídos de fontes naturais, de origem natural ou vegetal, para fazer gravuras rupestres no interior de cavernas e colorir tecidos (GOMES, 2009). No início do século XX, os corantes naturais foram substituídos pelos sintéticos. Atualmente, praticamente todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes.

Os corantes são substâncias químicas orgânicas que conferem a fibra determinada cor e geralmente são constituídos por moléculas pequenas, divididas em duas partes principais, o grupo cromóforo, (nitro, nitroso, azo e carbonila) responsável pela absorção de luz pela cor e a estrutura responsável pela fixação à fibra que propiciam a afinidade do corante a fibra têxtil, natural ou sintética (KUNZ *et al.*, 2002; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes são complexos, sendo impossível traduzi-los por uma estrutura química. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, prefere-se utilizar os nomes comerciais. Para identificar os mesmos corantes, comercializados com diferentes denominações, utiliza-se o Colour Index (EDWARDS, 2000; WESENBERG *et al.*, 2003).

O *Colour Index* (C.I), como mostrado Tabela 1, classifica sistematicamente os corantes de acordo com sua estrutura química (definida pelos grupos cromóforos), quando conhecida. Por esta classificação, os corantes e pigmentos podem ser agrupados em 26 tipos, e registra atualmente mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil (WESENBERG *et al.*, 2003).

Tabela 1 - Algumas classes de corantes de acordo com o *Colour Index*.

Código	Classe química	Estrutura química
10,000	Nitroso	$R-N=O$
20,00	Diazo	$N=N \square R \square N=N$
37,00	Azóico	$\square N=N \square$
45,00	Xanteno	

Fonte: Adaptado de Wesenberg *et al.* (2003).

Os corantes têm uma considerável diversidade estrutural. A maior parte deles destina-se ao setor têxtil, porém indústrias de artefatos de couro ou papel, alimentícias, de cosméticos, tintas, impressão e plásticos também são importantes consumidores (AKSU e DÖNMEZ, 2003; RAMALHO, 2005).

A principal via pela qual os corantes ingressam no ambiente é através das águas residuais (ZEE, 2002). É estimado que aproximadamente 100 toneladas ao ano de corantes sejam descarregadas nessas águas pelas indústrias têxteis (WONG *et al.*, 2003).

A presença de uma mínima quantidade de corante na água já afeta sua transparência, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L), de acordo com Zanoni e Carneiro (2000), resultando também em efluentes altamente coloridos que afetam a estética, a transparência de água, o processo fotossintético, com a diminuição da penetração da luz e comitadamente com a diminuição do oxigênio dissolvido e ainda a solubilidade de outros gases presentes nos corpos d'água (COUTO, 2009).

Além disso, a grande maioria dos corantes apresenta toxicidade, pois são considerados cancerígenos. Isso se deve, principalmente porque esses compostos são formados por benzeno e outros compostos aromáticos, os quais são biotransformados a partir do metabolismo microbiano, e por sua vez gerarem subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos (NOVOTNY *et al.*, 2006; KARIMINIAAE-HAMEDAANI *et al.*, 2007).

As atividades têxteis têm um alto potencial poluidor. Uma planta têxtil de médio porte tem um potencial poluidor equivalente, em carga hidráulica, a 7.000 pessoas, ou, em carga orgânica, a 20.000 pessoas. Além disso, as operações de tingimento demandam a utilização de muita água. Essa demanda chega a 100 m^3 de água por tonelada de tecido tingido (MORAES *et al.*, 2000).

3.3.1 Classificação dos corantes

De acordo com Hunger (2003), os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular e a forma sua fixação à fibra, também chamada de substrato têxtil. Na classificação dos corantes quanto suas estruturas químicas, o aspecto mais relevante a ser levado em consideração é o grupo cromóforo (grupo funcional responsável pela coloração da substância) presente na molécula do corante. Quanto à forma de fixação, os corantes podem ser classificados de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos corantes têxteis e suas respectivas estimativas de perdas em efluentes.

Tipo de corante	Características	Tipos de fixação	Perdas em efluentes (%)
Ácido	Aniônico, altamente solúvel*, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas	5-20%
Pré- metálicos	Aniônico, baixa solubilidade*, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas	2-10%
Diretos	Catiônico, altamente solúvel*, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas	5-30%
Básicos	Catiônico, altamente solúvel*	Ligações iônicas	0-5%
Dispersos	Dispersão coloidal, pouco solúvel*, bem resistente a lavagens	Impregnação coloidal e adsorção	0-10%
Reativos	Aniônico, altamente solúvel*, bem resistente a lavagens	Ligações covalentes	10-50%
Enxofre	Coloidal após reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação <i>in situ</i> ¹ do corante	10-40%
Vat ou a cuba	Coloidal após reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação <i>in situ</i> ¹ do corante	5-20%
Azóicos	Coloidal após reação com a fibra, insolúvel*	Precipitação <i>in situ</i> ¹ do corante	2-3%

*Solubilidade em água.

¹ Precipitação *in situ*: por serem insolúveis, esses corantes necessitam de adição de compostos com o ditonito de sódio em solução alcalina, que os transformam em compostos solúveis, que posteriormente em contato com o ar, retornam a sua forma original. Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

Tipos de corantes conforme a constituição do grupo cromóforo:

- Azo: Apresentam em sua estrutura química um ou mais grupamentos $-N=N-$, chamados azo, associados com anéis aromáticos e auxocromos ($-OH$, $-SO$, etc) e quando ligados a outras moléculas podem formar monoazo, diazo e poliazo (FERNANDES *et al.*, 2004). Dentre os corantes sintéticos representam cerca de 70% do mercado mundial, com sua larga utilização em processos de tingimento da fibra têxtil (YANG *et al.*, 2009). Na Figura 2 está representada a estrutura química característica de um corante tipo azo.

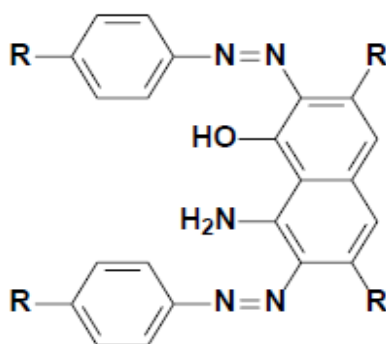


Figura 2 - Estrutura química característica de um azocorante. Fonte: Fu *et al.* (2002).

- Antraquinônicos: os corantes antraquinônicos são baseados na estrutura química 9,10-antraquinona (Figura 3) e correspondem a segunda classe mais importante depois dos corantes azo. Esses corantes possuem um grupo cromóforo carbonila $>C=O$ sobre o grupo quinônico.

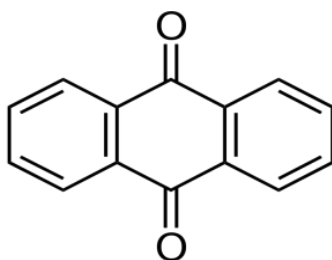


Figura 3 - Estrutura molecular da 9,10-Antraquinona. Fonte: Quintero e Cardona (2009).

- Indigóides: os corantes indigóides são considerados os mais antigos, pois foram utilizados por mais de 5 mil anos, para o tingimento de lã, linho e algodão (HUNGER, 2003). Apresenta dupla ligação $>C=C<$ e são produzidos a partir de duas reações, no qual a primeira consiste na reação da anilina com ácido monocloracético, resultando na fenilglicina, tendo NaOH e

NaNH_2 como intermediários na segunda reação, nomeada de condensação. O resultado será o corante Indigo Blue 1 (Figura 4), muito usado na produção dos blue jeans.

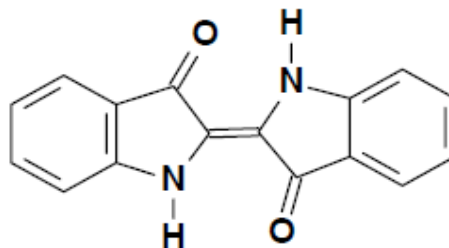


Figura 4 - Estrutura molecular do Índigo Blue. Fonte: Quintero e Cardona (2009).

Tipos de corantes de acordo com sua fixação:

- Corantes Reativos: os corantes deste grupo possuem grande solubilidade e estabelecem ligações covalentes entre a fibra e o corante, o que lhes conferem alta estabilidade na cor quando comparada aos outros tipos de corantes.
- Corantes diretos ou substantivos: possuem grande solubilidade em água, baixo grau de fixação e são capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc), através de interações de van der Waals. A afinidade do corante na adsorção sobre a fibra é aumentada pela adição de eletrólitos. Esse grupo é representado por corantes de mais de um grupo azo (díazo, triazo, etc) ou por complexos metálicos. São os principais responsáveis pela coloração dos efluentes, já que 80% dos corantes reativos é azo ou pré-metalizados.
- Corantes Pré-Metalizados: esses corantes possuem em sua estrutura um grupo hidroxila ou carboxila, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A utilização deste tipo de corante não é benéfica ao meio ambiente, pois em seus efluentes há presença de metais, principalmente, cromo, um metal altamente tóxico.

Os corantes são aplicados em diversas fibras, normalmente aplicados em solução no qual são totalmente, ou pelo menos parcialmente solúveis, estes devem possuir uma afinidade específica com a fibra. Preferencialmente, os corantes devem resistir à luz e aos processos de lavagem, além de apresentarem fixação uniforme com a fibra (KUNZ *et al.*, 2002).

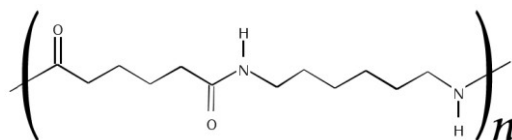
As fibras podem ser naturais ou sintéticas (Tabela 3 e Tabela 4), sendo principais matérias primas do setor. Dentre as fibras naturais, figuram: algodão, lã, linho, entre outros. Por outro lado, as fibras artificiais e sintéticas são fabricadas a partir de produtos naturais de

composição macromolecular (animal/vegetal) como a viscose, o acetato de celulose, dentre outros.

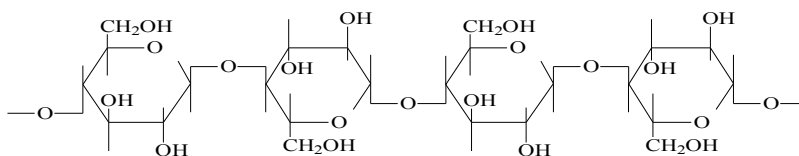
Os corantes são retidos ao substrato (fibra têxtil) por adsorção física, formação de sais ou complexos com metais, força mecânica ou por constituição de pontes químicas covalentes (ROSALEN, 2004).

A coloração da fibra pode ocorrer de duas formas, cobrindo-o com uma determinada substância colorida, ou fazendo com que o objeto seja atacado por um composto, de modo a alterar a sua coloração superficial. Deste modo podemos diferenciar pigmentos de corantes solúveis. Os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes, produzem tinta para coberturas. Por apresentarem pouca biodisponibilidade, estes pigmentos caracterizam-se por uma baixa toxicidade. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram, reagindo com o material a ser tingido, e devido a sua alta solubilidade, estes são altamente biodisponíveis, o que pode ser associado com sua elevada toxicidade. (SOTTORIVA, 2002).

Tabela 3 - Exemplos de fibras naturais.

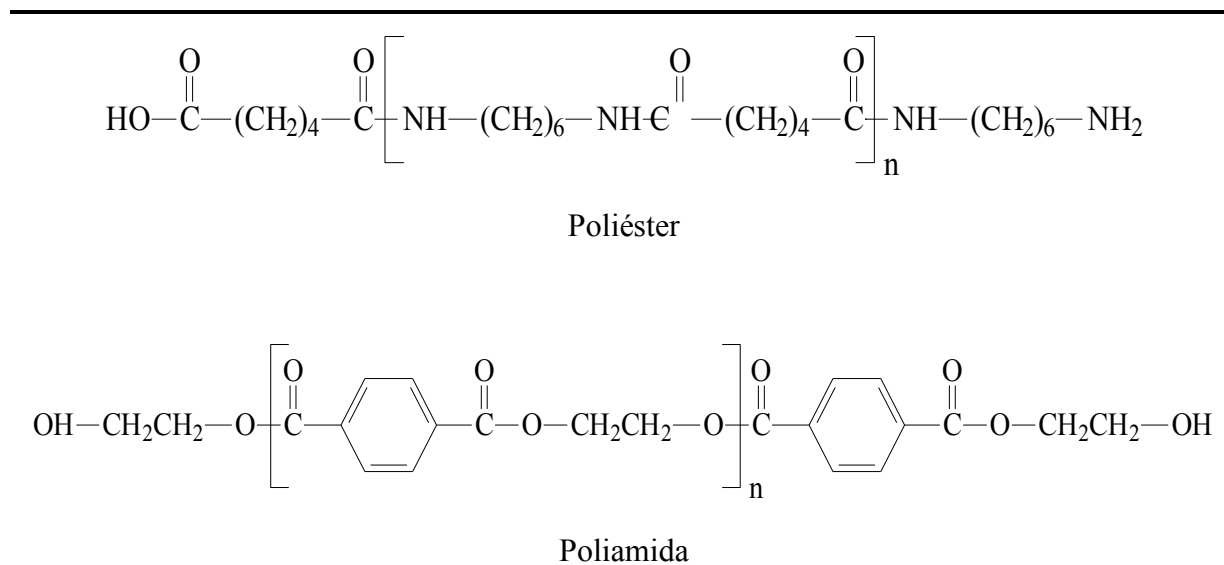


Nylon



Celulose

Tabela 4 - Exemplos de fibras sintéticas.



Fonte: Rosalen (2004).

3.4 Índigo Carmim

O índigo de carmina – nome de acordo com a IUPAC 3,3'-dioxo-2,2' bisindolideno-5,5'-dissulfonato de disódio – é comercialmente conhecido como sal de Indigotina 5,5 dissulfonato de disódio. Ele não é somente um dos corantes mais antigos conhecidos como também ainda é um dos mais importantes, pois representa 3% da produção total de corantes e possui ótima tonalidade, o que despertou grande interesse tecnológico (BOLZON, 2007).

É naturalmente derivado de uma variedade de espécies de plantas. Sua principal aplicação industrial é no tingimento de roupas (*blue jeans*) e outros produtos derivados do denim. Possui outras aplicações como: indicador redox em química analítica, como marcador microbiológico na biologia, aditivo em cápsulas e drágeas farmacêuticas, alguns itens de confeitaria possuem ele na sua composição e é também usado em diagnósticos médicos (BOLZON, 2007).

O corante índigo tem alto ponto de fusão incomum (390 a 392 °C) e baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que explica a existência de fortes ligações de hidrogênio intermolecular. No estado sólido, o índigo forma um composto supramolecular em que cada molécula é ligada por quatro moléculas vizinhas. Em solventes apolares, o índigo está presente na maioria como um monômero, enquanto que em solventes polares, ocorre uma associação intermolecular e as soluções são azuis (QUINTERO e CARDONA, 2009).

Embora o índigo de carmina seja utilizado na alimentação, alguns estudos o consideram um corante altamente tóxico, pois testes de toxicidade revelaram danos em longo

prazo em ratos e, em curto prazo, em porcos e em seres humanos, sendo que o contato com a pele e com os olhos podem causar irritações. Além, de causar lesões permanentes na córnea e na região conjuntiva do olho e sua ingestão pode ser fatal (BOLZON, 2007).

O índigo é carcinogênico e pode conduzir a toxicidades agudas que afetam o sistema reprodutivo, neurológico e no crescimento do indivíduo. Foi comprovado também que o corante conduz a formação de tumores no local em que foi aplicado. Quando administrado intravenosamente em pacientes para determinar a potência do sistema excretor urinário, foi também observado que o mesmo é a causa de leves a severos problemas cardiovascular, respiratório e de hipertensão. Ele também pode causar irritação gastrointestinal com náusea, vômito e diarreia (BOLZON, 2007).

Dessa maneira, tendo em alerta acerca da toxicidade deste corante, é importante o desenvolvimento de técnicas que promovam a sua completa remoção de águas residuárias.

3.5 Perfil Ambiental das Indústrias Têxteis e Padrões de Lançamento

A indústria têxtil representa para o meio ambiente atividade potencialmente poluidora, devido à descarga de grandes volumes de efluentes contendo altas cargas de compostos poluentes e altamente coloridos (KHELIFI *et al*, 2009).

Ocasionalmente a entrada de corantes no meio ambiente pode ocorrer por três vias: emissões ou descarga de efluentes em processos rotineiros; eliminação de sobras e resíduo gerado no processo; descarga de embalagens usadas e podendo ainda, por meio de eliminação acidental (BOLETIM *et al.*, 1995).

As exigências do setor industrial para a escolha de um corante variam desde sua estabilidade estrutural até sua diversidade de cores. Além disso, natureza química dos corantes e o uso rotineiro de vários aditivos químicos de composição variada (umectantes, antiespumantes, dispersantes, ajustadores de pH) durante o banho de tintura, montagem e fixação, dificultam o processo de tratamento e remoção dos corantes com apenas um procedimento (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996). Isso gera produtos que apresentam cinética de degradação lenta pelos micro-organismos no ecossistema (KIRBY *et al.*, 1995). Um resumo dos principais componentes encontrados em efluentes de indústrias têxteis é descrito na Tabela 5.

Devido à ação tóxica e à capacidade de alterar a qualidade das águas quando presente em efluentes lançados no meio ambiente sem tratamento adequado, as indústrias têxteis são mal vistas em mercados ambientalmente seletivos (PORTO, 2001). Por isso se faz necessário o tratamento de efluentes para que atendam as exigências previstas na legislação vigente.

No Brasil, e em muitos países ou órgãos ambientais locais, utilizam-se apenas padrões descritivos de qualidade de efluente, tais como —não objetável. Por exemplo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA – não adota valores numéricos de descarte para o parâmetro cor. Por outro lado, o Estado de Rhode Island estabeleceu um padrão de lançamento de 200 unidades ADMI, e o Estado de Wisconsin tem um padrão de lançamento flexível, na faixa de 225 a 600 unidades ADMI (KAO *et al.*, 2001).

Tabela 5 - Principais poluentes do efluente têxtil.

Poluente	Principais substâncias	Origem
Matéria orgânica	Amidos, enzimas, graxas, surfactantes e ácido acético	Limpeza, lavagens, Tingimento
Cor	Corantes, impurezas da lã	Lavagem, tingimento
Nutrientes	Sais de amônia, uréia, tampões, Surfactantes	Tingimento
Substâncias inorgânicas e sais	Hidróxido de sódio, ácidos minerais e orgânicos, cloreto de sódio sulfatos e carbonatos	Limpeza, alvejamento, tingimento, neutralização
Compostos tóxicos	Metais pesados, agentes oxidantes e redutores, biocidas, sais de amônio	Limpeza, alvejamento, tingimento, finalização

Fonte: Adaptado de Ramalho (2005).

Foi observado, nos últimos anos, que regulamentações rigorosas têm sido estabelecidas em muitos países em relação ao descarte de efluentes coloridos. A legislação governamental está se tornando cada vez mais rigorosa, especialmente nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, no que diz respeito à remoção de cor dos efluentes industriais. A aplicação desta lei continuará a assegurar que indústrias têxteis e de outros corantes tratem seus efluentes para que se ajustem aos padrões requeridos, minimizando o impacto ambiental (ANJANEYULU *et al.*, 2005).

Dentre as leis que regulamentam os despejos industriais, destacam-se a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), Lei Federal nº. 9.433, de junho de 2004, que dispõe sobre os contratos de gestão entre a Agência Nacional de Águas e entidades delegatórias das funções de Agências de Águas relativas à gestão de recursos hídricos de domínio da União, ou seja, estabelece que seja cobrado o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país.

A Resolução 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) determinou os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos e, embora não tenha fixado valores para o parâmetro cor, estabeleceu que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração. Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento. Porém, a falta de parâmetros numéricos para o lançamento de efluentes industriais pode causar dificuldades em classificar um determinado efluente como apropriado para ser lançado em um corpo receptor hídrico.

A adoção de medidas mais rigorosas no lançamento de despejos indústrias tem motivado a realização de pesquisas, cujo objetivo é reduzir o impacto ambiental dos poluentes. O órgão internacional —Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry (ETDA), criado em 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio ambiente, vem tentando fiscalizar a fabricação e o uso de corantes sintéticos, porém este controle ainda é falho em países em desenvolvimento (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Nesse contexto, é crescente a preocupação das indústrias em reduzir o volume de água utilizada, através da reutilização da água, requerida tratada, nos processos produtivos da indústria. Isso requer a promoção de tecnologias viáveis que tornem o efluente industrial dentro dos padrões de qualidade para sua reutilização ou lançamento em corpos hídricos.

3.6 Fungos e Exigências Nutricionais

Os fungos são amplamente utilizados na produção de produtos comercialmente importantes, como na fermentação de bebidas, pães e etc. Atualmente, estes micro-organismos são utilizados na produção de enzimas (*Catalase*; *Glucose oxidase*), antibióticos (*Cephalosporins*, *Cyclosporins*) e ácidos orgânicos (ácido cítrico; ácido glucônico), como relatado em Papagianni (2007).

Os fungos atuam também na biorremediação dos recursos ambientais, por serem decompositores primários importantes nos ciclos biogeoquímicos e na deteriorização de diversos materiais (GRIFFIN, 1994).

A biorremediação é papel ecológico importante atribuído aos fungos. Na natureza, os fungos atuam na degradação aeróbia de matéria orgânica, de compostos ricos em carbono e nitrogênio, tais como liteira e madeira (GRIFFIN, 1994).

Segundo Griffin (1994) os fungos são micro-organismos eucarióticos e heterotróficos, caracterizados por serem unicelulares (leveduras) ou pluricelulares (fungos filamentosos ou bolores).

Os fungos filamentosos formam o micélio, definido como um conjunto estruturas filamentosas denominadas de hifas. A sua reprodução, normalmente, ocorre por meio de esporos, podendo ser sexuada ou assexuada (LIMA, 1975).

O crescimento dos fungos filamentosos pode ocorrer na forma de —*pellets*—, com suas hifas emaranhadas formando pequenas esferas, ou na forma filamentosa, com suas hifas dispersas no meio, sendo seu crescimento influenciado por diversos fatores, como: espécie do fungo, meio de cultura, agitação, pH, oxigênio dissolvido e quanto ao inóculo (concentração de esporos, massa do micélio) que foi utilizado (PAMBOUKIAN, 1997).

O crescimento ótimo dos fungos ocorre na faixa de pH entre 4 a 6, podendo esse valor ser diferenciado e assumir valores específicos dependendo da espécie em questão, devido à retirada de cátions e ânions substrato (GRIFFIN, 1994).

Por serem heterotróficos, os fungos requerem uma fonte exógena de carbono, porém outros são mais seletivos em seus requisitos (ESPOSITO & AZEVEDO, 2004; PAPAGIANNI, 2007). Ao metabolizar compostos de carbono, estes utilizam a energia fornecida pela a fonte adicionada para suas reações de biossíntese e produção de metabólicos (GRIFFIN, 1994).

Os carboidratos são a fonte de carbono mais facilmente assimilada pelos fungos para seu crescimento (ESPOSITO & AZEVEDO, 2004), sendo a glicose (hexose) a fonte preferencial de carbono para obtenção de energia dos microrganismos eucarióticos

(VAULONT *et al*, 2000). Esses hidratos entram na célula por difusão facilitada (sem gasto de energia), utilizando carreadores específicos para hexoses com diferente afinidade em relação a cada açúcar (ESPOSITO & AZEVEDO, 2004).

O nitrogênio é um macroelemento essencial para o metabolismo de aminoácidos, ácidos nucleicos, síntese de polissacarídeos da parede celular, fosfolipídios, vitaminas e outros cofatores, sintetizados a partir de formas inorgânicas do nitrogênio (GRIFFIN, 1994). Na composição elementar de uma célula fúngica, o nitrogênio corresponde, aproximadamente, 12% a 16% da matéria seca da biomassa. Não existe fungos capazes fixar o N₂, estando essa capacidade restrita a apenas os organismos procariontes (ESPOSITO & AZEVEDO, 2004).

Determinados elementos presentes no meio são indispensáveis para o crescimento dos fungos, tais como: micronutrientes, em concentrações iguais ou inferiores a 10⁻⁶ mol/L, e macronutrientes, em concentrações em torno de 10⁻³ mol/L. Entre os macroelementos estão: carbono, hidrogênio, oxigênio, fósforo, potássio, nitrogênio, enxofre e magnésio, conforme demonstrado na Tabela 6. Os micronutrientes mais importantes requeridos pelos fungos estão descritos na Tabela 7 (GRIFFIN, 1994).

Tabela 6 - Macronutrientes e suas funções no metabolismo fúngico.

Elemento	Fonte	Função
Enxofre	K ₂ SO ₄	Síntese de aminoácidos Vitaminas
Fósforo	KH ₂ PO ₄	Ácidos nucleicos Transferência de energia Metabolismo intermediário
Nitrogênio	NaNO ₃ ; N ₄ HCl	Aminoácidos Nucleotídeos Vitaminas
Magnésio	MgCl	Atividade enzimática Síntese de ácidos nucleicos
Potássio	KCl; K ₂ HPO ₄	Atividade enzimática Metabolismo de carboidratos

Fonte: Griffin (1994).

Tabela 7 - Micronutrientes e suas funções no metabolismo fúngico.

Elemento	Fonte	Função
Cobre	CuSO ₄	Atividade enzimática
Ferro	FeCl ₃	Citocromos
	FeSO ₄	Apoenzimas
Magnésio	MnCl ₂	Atividade enzimática
		Síntese de ácidos nucleicos
Molibdênio	Na ₂ MoO ₄	Atividade enzimática
		Metabolismo do nitrato
Zinco	ZnCl ₂	Atividade enzimática
		Metabolismo de ácidos orgânicos e outros intermediários

Fonte: Griffin (1994).

3.7 Tratamentos de Efluentes Têxteis e Aplicação de Fungos para Biorremediação

De modo geral, os tratamentos de efluentes industriais envolvem processos necessários para a remoção de impurezas geradas na fabricação dos produtos de interesse, e os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e as características da água utilizada (FU *et al.*, 2001).

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma preocupação crescente sobre o potencial poluidor desses compostos, devido ao visível impacto estético e aos problemas associados à toxicidade (PRIGIONE *et al.*, 2008). À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente e restritiva, a efetividade e a redução do custo dos processos de tratamento se tornam mais importantes (FORGACS *et al.*, 2004).

Atualmente, vários métodos podem ser utilizados na remoção de corantes em efluentes industriais, estes podem ser distribuídos em três categorias: químicos, físicos e biológicos (WANG *et al.*, 2009), de acordo com a Figura 5.

Os métodos químicos compreendem: reação de Fenton, ozonação, processos fotoquímicos e destruição eletroquímica. Os mais utilizados são processos oxidativos avançados (POA), em decorrência de sua simplicidade de aplicação. A oxidação química

remove a cor de efluentes como resultado da quebra das ligações aromáticas das moléculas de corantes (DOS SANTOS *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2009).

Já os métodos físicos consistem em técnicas de remoção resultantes de dois mecanismos: adsorção, onde o corante é fixado a um suporte ou resina, como carvão ativado ou outros materiais e troca iônica. Estes são influenciados por múltiplos fatores físico-químicos como a interação corante/suporte, área de superfície do sorvente, tamanho da partícula, pH, temperatura e tempo de contato (ROBINSON *et al.*, 2001).

A remediação de efluentes contendo corantes é realizada, usualmente, por processos físico-químicos, que incluem floculação combinado com flotação, eletroflotação, filtração por membrana, coagulação eletrocinética, ozonização, oxidação, precipitação, troca iônica, irradiação e destruição eletroquímica (FU *et al.*, 2001; ROBINSON *et al.*, 2001).

Essas técnicas têm mostrado serem eficazes, embora possuam limitações (CRINI, 2006). Suas aplicações são restringidas devido aos altos custos operacionais, formação de subprodutos tóxicos e limitada adaptabilidade a uma vasta gama de águas residuárias têxteis existentes. Outra limitação seria requerimento excessivo de reagentes químicos e energia que são demandas inerentes a alguns destes processos (AKSU *et al.*, 2005).

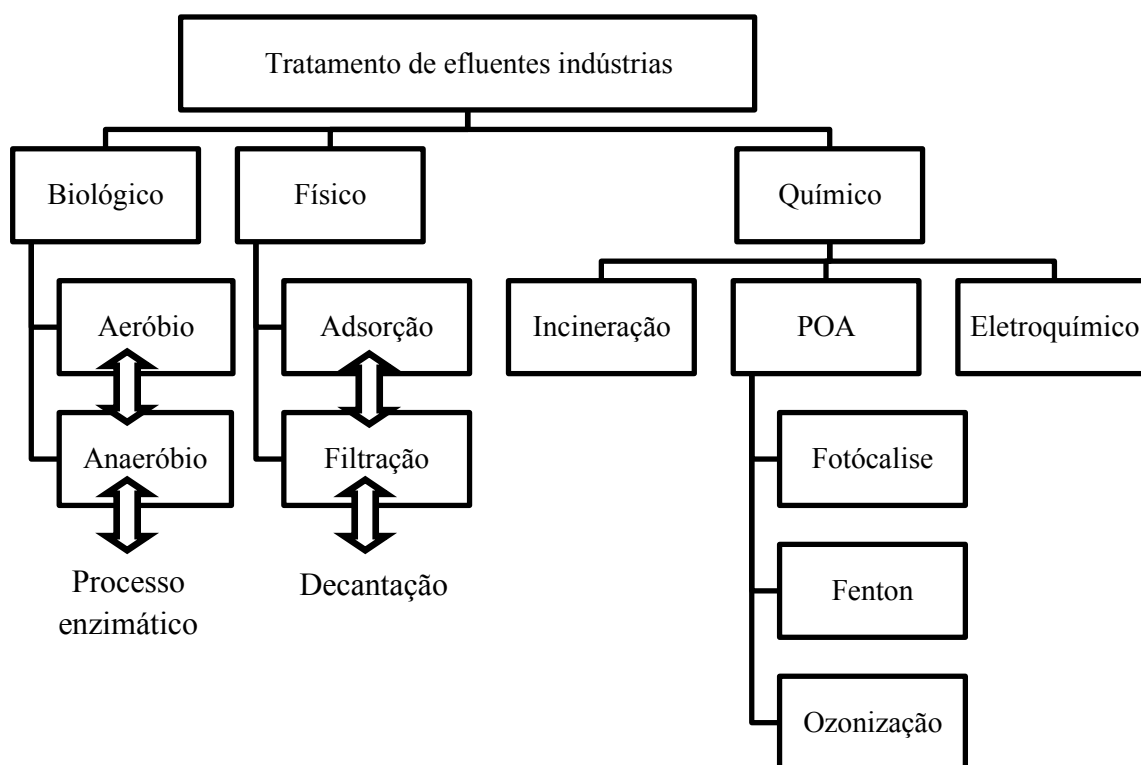


Figura 5 - Organograma dos principais tratamentos industriais. Fonte: Santiago Júnior (2010); Wang *et al.* (2009).

Dentre os processos biológicos, o de lodos ativados é utilizado com maior frequência para o tratamento de efluentes têxteis. Este sistema consiste na agitação dos efluentes, na presença de um consórcio de micro-organismos, durante um período necessário para oxidação da matéria orgânica. Em seguida, uma grande parte da matéria orgânica passa por floculação, no qual o lodo ativado é decantado para que este seja retirado e reinserido em outro tratamento. Os lodos ativados apresentam grande inconveniência de ser bastante susceptível à composição do efluente, além de produzir grande volume de lodo que exigirá cuidados na disposição final ou tratamento (KUNZ *et al.*, 2002).

Assim, entre as múltiplas estratégias aplicadas para a eliminação de corantes têxteis, a biodegradação começa a ocupar um lugar de destaque por seu apelo ecológico. Esta consiste na modificação estrutural e adsorção de substratos poluentes por diferentes organismos (plantas, algas, bactérias, leveduras e fungos) levando à introdução deles no fluxo normal de nutrientes na natureza. A aplicação de processos biológicos na remoção de compostos químicos recalcitrantes na natureza é designada biorremediação (BANAT *et al.*, 1996; GIANFREDA e RAO, 2004).

O papel dos fungos no tratamento de águas residuais e remoção de corantes têxteis é bastante investigado (BALDRIAN e SNAJDR, 2006; ASGHER *et al.*, 2008), devido sua capacidade de adaptar-se rapidamente a diferentes fontes de carbono e energia, sendo estes fatores essenciais a sua sobrevivência. Essa flexibilidade metabólica se deve à produção de enzimas intra e extracelulares, não específicas que hidrolisam o substrato transformando-o em assimilável através de mecanismos de transporte ativo e passivo, inclusive na biodegradação de polímeros complexos, como hidrocarbonetos, pesticidas, e etc (ESPOSITO e AZEVEDO, 2004).

Os mecanismos envolvidos na remoção de corantes podem ser agrupados em biodegradação e bioissorção (COULIBALY *et al.*, 2003; KAUSHIK, MALIK, 2009). A biodegradação consiste na modificação estrutural do poluente via processo enzimático (GIANFREDA e RAO, 2004), enquanto a bioissorção é um fenômeno passivo de sequestro e separação do poluente da fase aquosa ou gasosa para uma fase sólida (ANJANEYA *et al.*, 2009).

O interesse na aplicação de fungos em reatores biológicos no tratamento de águas residuárias vem crescendo devido às suas características fisiológicas. De acordo com Santaella (2005), a capacidade dos fungos de suportar mudanças bruscas de matéria orgânica, rápida reprodução e proliferação, tolerar grandes variações de pH e de temperatura e se

adequar a variações e escassez de umidade e de oxigênio, são indicadores do potencial de aplicação destes micro-organismos em tratamento biológico de águas residuárias.

No tratamento de águas industriais os fungos vêm sendo utilizados na remoção de diferentes compostos, representando uma alternativa viável aos tratamentos biológicos e físico-químicos convencionais (FACÓ, 2002). Os fungos, em geral, possuem elevado potencial de biodegradação, todavia, o gênero *Aspergillus* vem se mostrando capaz de sobreviver e crescer em meios líquidos na presença de compostos de difícil mineralização, conforme apresentada a Tabela 8.

Tabela 8 - Estudos utilizando fungos na degradação de compostos poluentes.

Pesquisador	Espécie	Poluente
Khelifi <i>et al.</i> (2009)	<i>Aspergillus alliaceus</i>	Corante Índigo e Vermelho do Congo
Lopes <i>et al.</i> (2011)	<i>Aspergillus Níger</i>	Fenol
Ali <i>et al.</i> (2008)	<i>Aspergillus Níger</i>	Ácido vermelho 151
Jin <i>et al.</i> (2007)	<i>Aspergillus fumigatus</i> XC6	Efluente real de estamparia

Em estudos de Khelifi *et al.* (2009), a capacidade de descoloração do Vermelho do Congo e Índigo Carmim por *Aspergillus alliaceus* 121C foi investigada em meio de crescimento Ágar. Durante a pesquisa o efeito da fonte adicional de carbono, a glicose, e nitrogênio foram avaliados na remoção dos corantes Vermelho do Congo e Índigo Carmim, na concentração de 0,15 g. L⁻¹. Desmonstrou-se que a concentração de ambas as fontes, nitrogênio e carbono, influenciaram na remoção dos corantes e no crescimento da espécie.

Lopes *et al.* (2011) estudou a eficiência da remoção de nitrogênio e fósforo do efluente de indústria de castanha de caju, por uso de reator aeróbio em batelada com inóculo de *Aspergillus niger* AN 400. A água residuária foi acrescida de glicose, na concentração de 1 g.L⁻¹ (Etapa I) e de 5 g.L⁻¹ (Etapa II).. Durante a Etapa II, o reator alcançou bons resultados para remoção de nutrientes sem acúmulo de sua concentração no meio: 49% de fósforo total, 60% de ortofosfato, 79% de amônia, 78% de nitrato e 90% de nitrito, indicando que a menor

liberação de nutrientes pelos micro-organismos ocorreu na presença de concentração elevada de glicose.

Em trabalho de Ali *et al.* (2008) a espécie fúngica *Aspergillus niger* foi isolada de uma água residuária têxtil para a remediação de corante têxtil ácido vermelho 151 (corante diazo). O ensaio de descoloração do corante, na concentração de 20 mg.L⁻¹, foi realizado em efluente têxtil sintético, durante 8 dias. A descoloração e produção de biomassa foi relacionada com diminuição do pH. A máxima remoção foi de 95,71%, a pH 5, com formação de subprodutos, como, naftol, ácido sulfanílico e anilina, além de 2,05 mg.mL⁻¹ de biomassa.

Jin *et al.* (2007) isolou a espécie *Aspergillus fumigatus* XC6 a partir da palha de arroz e avaliou a sua capacidade de descoloração de um efluente industrial contendo corantes. A espécie foi capaz de descolorir o efluente em uma faixa de pH 3,0 a 8,0, com fontes de carbono e azoto adicionados ao meio. A descoloração completa pela a espécie ocorreu a pH de 3,0, fontes de azoto (0,2% de NH₄Cl ou NH₄2SO₄) e de carbono (0,1% sacarose e amido de batata).

Segundo Campos *et al.*, (2001), diferentes fungos também são capazes de degradar compostos ditos poluentes através de seus sistemas enzimáticos. As enzimas lacases, produzidas pelas espécies *Trametes Hirsuta* e *Sclerotium rolfsii*, estão envolvidas no processo de degradação do Índigo Carmim. A atividade catalítica da lacase envolve a redução de quatro elétrons a partir do substrato e prossegue analogamente a oxidação do Índigo Carmim, resultando na formação de *dehydroindigo*. Assim, quatro elétrons são necessários para reduzir uma molécula de O₂ à água e para oxidar o Índigo para *isatin* (indole - 2,3 - diona), como um intermediário. Após o formação de *isatin*, segue-se a formação do *ácido isatic*, intermediário instável que é decomposto espontaneamente através da descarboxilação para se obter o ácido antranílico (2 - aminobenzóico), como o produto final da degradação do Índigo.

Na Figura 6 é mostrada a possível rota de oxidação da molécula do corante Índigo Carmim, de acordo com Campos *et al.* (2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi desenvolvida em escala laboratorial, avaliando o tratamento do efluente têxtil *in natura*, diluído a 10% (v/v), contendo o corante índigo carmim, com estrutura química representada na Figura 7. O efluente foi proveniente de uma indústria têxtil localizada na unidade fabril do município de Maracanaú, região Metropolitana de Fortaleza (Ce). Para o tratamento do efluente coletado foi utilizado reator biológico com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400, o qual foi operado no regime de bateladas sequenciais.

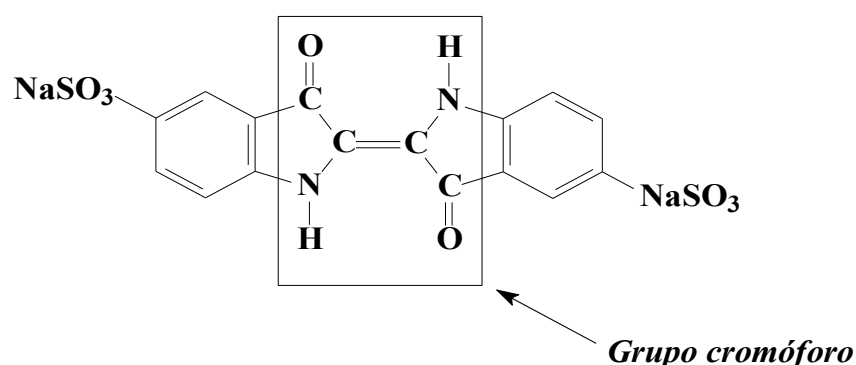


Figura 7 - Estrutura molecular do corante têxtil Índigo Carmim presente no efluente de indústria têxtil empregado para tratamento em reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400. Fonte: Quintero e Cardona (2009); Ammar *et al.* (2006).

4.1 Água Residuária Têxtil *in natura* Diluída a 10%

A água residuária *in natura* foi coletada do tanque de equalização da indústria têxtil utilizando frasco de polietileno de 5 L, previamente descontaminado com ácido clorídrico 10%.

A água residuária que alimentou o reator em bateladas sequenciais foi diluída a 10% (v/v), com base no trabalho de Pires (2011) e acrescida de nutrientes e 1 mL/L de solução de Vishniac, conforme apresentado nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Macronutrientes adicionados para composição da água residuária.

Nome	Fórmula	Concentração (g/L)
Sulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5
Nitrato de sódio	NaNO_3	0,25
Fosfato dihidrogeno de potássio	KH_2PO_4	0,20
Sulfato de magnésio	MgSO_4	0,25
Cloreto de cálcio dihidratado	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,01
Sulfato de cobre heptahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,08
Ácido molibídico	H_2MoO_4	0,05
Sulfato de manganês pentahidratado	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,05
Sulfato férrico	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,05
Sulfato de zinco	ZnSO_4	0,04

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Tabela 10 - Composição da solução de Vishiniac adicionada na água residuária.

Composto	Concentração (mg/L)
H_3BO_3	50
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2000
ZnCl_2	50
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2000

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

4.2 Inóculo

Foi escolhida a espécie *Aspergillus niger* AN400 devido ao seu grande potencial de degradação de compostos persistente em efluentes, como fenóis (FÉLIX, 2009; SANTOS *et al.*, 2004;) e corantes têxteis (ALI *et al.*, 2008; KHELIFI *et al.*, 2009 ; ALI *et al.*, 2008).

Na preparação do inóculo foi realizada a produção de esporos, semeando a espécie em placas de Petri esterilizadas, contendo meio de cultura Agar - Saboraud. O meio foi previamente esterilizado em autoclave a 121°C, durante 15 minutos.

As placas inoculadas com fungos permaneceram por cinco dias em incubadora microbiológica à temperatura de 28°C, tendo-se, ao final deste período, observado o crescimento dos esporos por toda a placa, de modo que os mesmos foram então removidos com solução Tween e transferidos para tubos de ensaio.

4.3 Reator Biológico em Batelada Sequencial (RBBS)

Foi montado reator aeróbio operado em regime de bateladas sequenciais, com biomassa de *Aspergillus niger* AN 400, imobilizada em espumas de poliuretano. Esta etapa da pesquisa compreendeu quatro fases distintas: imobilização da biomassa fúngica, montagem e operação do reator RBS e contagem e plaqueamento de micro-organismos.

4.3.1 Imobilização da Biomassa em Meio Suporte

A espécie *Aspergillus niger* AN400 foi imobilizada em espuma de poliuretano, cortada em cubos de 1 cm de aresta, fazendo uso de frascos (erlenmayer) de 250 mL, contendo 5 g/L de glicose e meio de crescimento, o qual era constituído por (mg/L): Sulfato de alumínio (0,8); Nitrato de sódio (4); Sulfato de magnésio (1); Fosfato de Potássio dibásico anidro (0,8); Cloreto de cálcio (0,04); Sulfato de cobre (0,32); Ácido molibídico (0,2); Sulfato de manganês (0,2); Sulfato férrico (0,2); Sulfato de zinco (0,16). Foi ainda adicionado ao meio solução de Vishiniac (4 mL/L).

Quinze gramas de espumas foram previamente esterilizadas em autoclave por 20 min a 121°C e depois colocadas em saquinhos de polietileno que foram distribuídos em 3 erlenmeyers com volume útil de 250 mL, cada qual contendo cinco gramas da espuma juntamente com 150 mL do meio de crescimento.

Em seguida, inoculou-se a suspensão de esporos, na concentração de 2×10^6 esporos/mL, sendo o procedimento realizado próximo ao bico de Bunsen, para evitar contaminação. Os erlenmeyers foram mantidos em uma mesa agitadora horizontal, sob agitação de 150 rpm e $\pm 28^\circ\text{C}$, durante 2 semanas, de modo que ao completar 48 h, o meio antigo foi substituído por

um meio recém preparado. Após a etapa de imobilização, as espumas foram transferidas para o reator em batelada para a partida do mesmo.

4.3.2 Montagem e Operação do Reator RBBS

O reator era de vidro (Figura 8) e possuía volume total de 5 L e volume útil de 4 L, tendo sido envolvido por saco preto, para evitar degradação fotolítica. O ar era fornecido por meio de mini-compressor.



Figura 8 - Ilustração do reator biológico em bateladas sequencias com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400 preenchido com água residuária industrial têxtil diluída a 10% (v/v).

A alimentação do reator com a água residuária *in natura* diluída a 10% era feita no início de cada semana e o mesmo operado em ciclos com tempo reacional de 48 h, compreendendo o experimento o total de 43 ciclos que perfizeram 86 dias.

Além disso, foi adicionada a água residuária *in natura* diluída a 10%, a glicose, na concentração de 3 g.L⁻¹, como fonte primária de carbono. E a partir do 25º ciclo, foi suspensa a adição de sulfato de amônia e de nitrato de sódio ao efluente diluído, constituindo assim Etapa I e Etapa II.

Etapa I: compreendendo os ciclos 1º ao 24º

Etapa II: compreendendo os ciclos 25º ao 43º.

O pH do meio aquoso textil foi previamente ajustado para 5, com ácido sulfúrico P.A, para fornecer ao *Aspergillus niger* pH ótimo para seu metabolismo (GRIFFIN, 1994), e adicionado o antibiótico Megacilin Super Plus, na concentração de 0,12 g/L, para minimizar a contaminação por bactérias.

4.3.3 Caracterização do efluente e afluente industrial *in natura* diluído a 10%

As análises físico-químicas para caracterização das amostras do efluente – resultante do final de cada ciclo reacional e afluente - água residuária diluída que alimentou o reator – foram monitoradas pela determinação das variáveis: corante, demanda química de oxigênio (DQO) bruta e dissolvida e pH, todos segundo metodologia descrita no Standard Methods for the examination of water and wastewater APHA (2005), exceto corante que foi de acordo com Silva Filho (2006).

4.3.3.1 Corante

A degradação do corante Índigo Carmim do efluente industrial têxtil *in natura* diluído a 10% foi monitorada pela diminuição da absorção de luz no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) da região do visível (400 - 800 nm), correspondente a 640 nm.

Para análise do corante Índigo Carmim, as amostras foram centrifugadas, e em seguida, retiradas alíquotas do sobrenadante para a leitura do mesmo no $\lambda_{\text{máx}}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a equação 3 a seguir:

$$\text{Descoloração (\%)} = 1 - \left(\frac{a_1}{a_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo: a_0 é a absorbância inicial das soluções a serem degradadas e a_1 a absorbância das mesmas em um tempo reacional pré-definido.

4.3.3.2 pH

Os valores de pH das soluções aquosas do afluentes e efluente têxtil foram obtidos através de um pHmetro marca Quimis.

4.3.3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada pelo método titrimético com refluxo fechado (5520 C), onde a amostra é oxidada em meio ácido na presença de um catalisador (prata) pelo íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a 150 °C por duas horas.

Esta análise permite mensurar, de maneira indireta, a quantidade total de oxigênio requerida para oxidação a dióxido de carbono e água de uma amostra com uma dada carga de matéria orgânica. Quanto maior o valor da DQO, menos biodegradável será a amostra.

4.4 Análise de Co-produtos da Degradação Via Espectroscopia UV-Vis

Um detalhamento espectroscópico das bandas de absorção do corante Índigo Carmim foi realizado para as amostras do efluente e afluentes para os ciclos C16 e C19, visando verificar a possível formação de subprodutos resultantes da degradação do corante. Para tanto, foram executadas —varreduras— entre 200 e 800 nm das alíquotas em um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo *Evolution 100*).

4.5 Tratamento Matemático e Estatístico dos Dados

Para representar o perfil espacial dos parâmetros corante e matéria orgânica bruta e dissolvida para as Etapas I e II, no tratamento biológico da água residuária têxtil *in natura* diluída a 10%, foram utilizadas representações gráficas do tipo *Box-plot*. Esta metodologia possibilita a visualização da assimetria da distribuição, a faixa de variação dos dados, além de permitir a detecção de possíveis pontos extremos.

As representações de *Box-plot* possibilitam ainda a visualização das seguintes grandezas estatísticas: a média (divide o conjunto de dados ao meio, deixando metade dos dados abaixo e metade acima dela), o máximo, o mínimo, o 1º quartil (é o valor que deixa $\frac{1}{4}$ das observações abaixo dele), o 3º quartil (é o valor que deixa $\frac{3}{4}$ das observações abaixo dele) e os valores extremos da distribuição dos dados. Além, do cálculo do desvio – padrão (dp) para as Etapas I e II.

4.6 Contagem de Micro-organismos na Água Residuária

A contagem de micro-organismos foi feita com procedimento de diluição em série e plaqueamento em meio seletivo de Martin para fungos e meio Nutriente-ágar para bactérias. O meio de Martin era composto de: 1g de K_2HPO_4 ; 5 g de peptona; 0,5 g de KH_2PO_4 ; 0,5 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 10 g de dextrose; 0,5 g de extrato de levedura; 0,033 g de rosa bengala; 18 g de Agar, para 1000 mL de água destilada; e $3\mu g mL^{-1}$ de estreptomicina, antibiótico usado para evitar contaminação do meio por bactérias. E para o plaqueamento de bactérias, foi usado o meio Nutriente – ágar, com a seguinte composição 15 g de bactoagar; 2 g de extrato de carne; 5 g de peptona; 8 g NaCl, para 1000 mL de água destilada.

Para ambos os plaqueamentos misturou-se 10 mL de água residuária em 90 mL de solução salina (0,89%) em agitação em *vórtex*, por 10 min. Aliquotas de 1 mL foram retiradas e transferidas para 9 mL de solução salina. Novamente, alíquota de 1 mL foi retirada e transferida para 9 mL de solução salina e assim sucessivamente até obter-se concentrações de 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} . Em seguida as diluições obtidas anteriormente foram plaqueadas no meio seletivos de Martin e Nutriente – Ágar, respectivamente para fungos e bactérias. As placas inoculadas com fungo e bactérias permaneceram em incubadora microbiológica à temperatura de 28°C, e em seguida realizada o procedimento de contagem das placas contendo fungos e bactérias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Efluente Industrial Têxtil Diluído a 10%

Na Etapa I e II foram executados ensaios físico-químicos para monitoramento da qualidade do efluente *in natura* a 10% (v/v), após o tratamento biológico aplicado, o qual apresentou variações nos parâmetros analisados ao longo dos ciclos operacionais, em função provavelmente, do processo de lavagem que alguns dias era feito poucas horas antes da coleta e dos processos internos da indústria.

Observou-se ainda, que o pH do efluente têxtil *in natura* coletado manteve-se na faixa alcalina, conforme observado na Tabela 9 e Tabela 10, devido ao processo empregado na etapa de tingimento da fibra, pois o corante índigo é insolúvel em água, de modo que é necessário reduzi-lo à sua forma solúvel (leuco). Este processo é realizado utilizando ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) em uma solução alcalina de hidróxido de sódio (QUINTERO e CARDONA, 2009). Com isso, houve a necessidade de acidificar o meio aquoso têxtil *in natura* para o melhor desenvolvimento da espécie fúngica.

Os resultados obtidos, conforme apresentados na Tabela 9 e 10, configuram a caracterização do efluente têxtil *in natura* diluído a 10% (v/v).

Tabela 11 - Caracterização físico-química do efluente *in natura* diluído a 10% (v/v) contendo o corante Índigo Carmim durante a Etapa I (com compostos com nitrogênio).

Variáveis analisadas	No.Ciclos	Variação dos parâmetros
pH	24	13, 4 a 11
Corante	24	20 a 3 (mg.L^{-1})
DQO	24	5845 a 1961 (mg.L^{-1})

Tabela 12 - Caracterização físico-química do efluente *in natura* diluído a 10% (v/v) contendo o corante Índigo Carmim durante a Etapa II (sem compostos com nitrogênio).

Variáveis analisadas	No.Ciclos	Variação dos parâmetros
pH	19	13, 4 a 11
Corante	19	19 a 5 (mg.L^{-1})
DQO	19	4651 a 2541 (mg.L^{-1})

5.2 Degradação do Corante Índigo Carmim na Presença e Ausência de Fonte Adicional de Nitrogênio

Na Etapa I, a qual contou com a adição de compostos de nitrogênio ao efluente têxtil diluído, o decaimento da concentração do corante Índigo Carmim (Figura 9) registrou eficiência média degradação de 55%, máxima de 97% (ciclo 24) e a mínima de 3%, (ciclo 6).

Além disso, é importante mencionar que a baixa eficiência de remoção do corante Índigo Carmim registrada nos ciclos C2, C6, C7, C9, C12, C17 e C18 (Figura 9), pode estar relacionada à suplementação do meio aquoso têxtil com compostos nitrogenados. Isto teria ocorrido por que a degradação do corante está relacionada ao metabolismo secundário e sua absorção é inibida em elevadas concentrações de nitrogênio (KHELIFI *et al.*, 2009; SWAMY *et al.*, 1999; SANGHI *et al.*, 2006).

Verificou-se ainda nos ciclos C10, C12, C13, C21 e C22 que não ocorreu degradação do Índigo Carmim e que sua concentração aumentou no meio, após o final de cada um dos ciclos operacionais supracitados. Possivelmente, ocorreu o processo de adsorção do corante nas paredes do micélio do fungo ou ainda no meio suporte usado para imobilização da biomassa e depois o processo de dessorção, ou seja, parcela de corante teria se desprendido da biomassa e/ou do meio suporte para o meio aquoso, aumentando sua concentração no meio nos ciclos citados. Sabe-se que o processo de adsorção geralmente é reversível (WANG *et al.*, 2008) e, deste modo, o corante teria se acumulado no meio nos ciclos operacionais posteriores.

Ainda segundo Khelifi *et al.* (2009), primeiramente ocorre à adsorção, paralelamente ou em seguida, a degradação do corante. Os fungos consomem as fontes de carbono mais fáceis de serem assimiladas nos estágios iniciais de crescimento, e posteriormente, iniciam a produção de metabólitos secundários e de enzimas extracelulares que realizam a biodegradação de corantes.

Segundo Rodrigues (2010), as células vivas possuem dois mecanismos através dos quais os micro-organismos podem retirar a cor do efluente: a biodegradação e a bioissorção. A primeira é realizada por meio da utilização de enzimas que atacam e desfazem as ligações químicas mais importantes dos corantes, utilizando-o como fonte alternativa de carbono; já a segunda ocorre pela retenção das moléculas do corante na parede celular do micro-organismo.

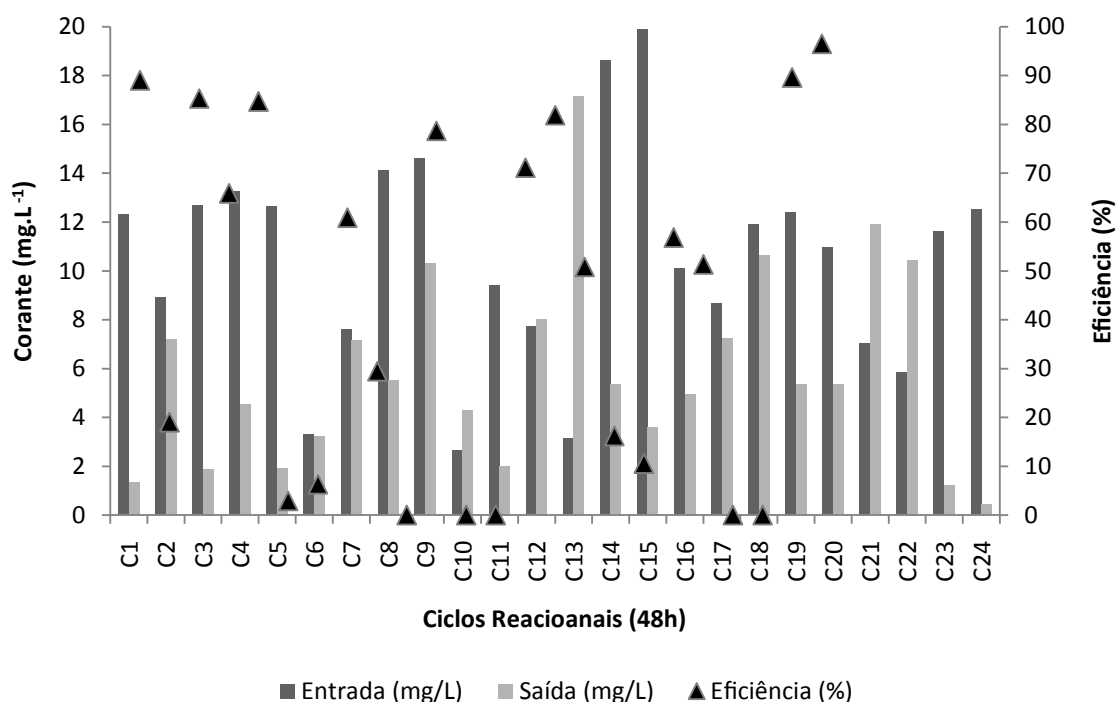


Figura 9 - Variação da concentração do corante Índigo Carmin durante os ciclos em estudo no reator RBBS.

O processo de bioissorção se dá de forma lenta, envolvendo mecanismos de transporte passivo e ativo, começando com a difusão do componente à superfície da célula microbiana, sendo este um processo irreversível (WANG *et al.*, 2008).

Outro mecanismo que pode ter contribuído para a elevação da concentração de corante no meio estaria relacionado aos vacúolos que, de acordo com Li *et al.* (2009), são organelas de degradação, armazenamento, tampão e desintoxicação, sendo a função de degradação auxiliada por enzimas hidrolíticas não-específicas, capazes de hidrolisar diferentes tipos de substratos. Assim, quando determinado metabólito se torna excedente dentro da célula, o vacúolo apresenta função de desintoxicação, o que poderia também ter ocorrido com o corante Índigo Carmim nos ciclos C10, C12, C13, C21 e C22, o qual se tornou nestes ciclos tóxico e sido liberado novamente para o meio extracelular.

Posteriormente, na Etapa II, limitou-se a concentração dos compostos nitrogenados na água residuária têxtil, dos ciclos 25º ao 43º, fato este que promoveu os melhores percentuais de remoção de corante Índigo Carmim, como observado na Figura 10, com eficiência média de 83%, máxima de 97%, respectivamente, para os ciclos C26 e C40, e mínima de 69%, no ciclo 39.

As eficiências elevadas de degradação do corante Índigo Carmim (Figura 10) na Etapa II deve-se, provavelmente, a diminuição das frações nitrogenadas na água residuária têxtil, já que a limitação de nitrogênio é um dos fatores que exercem grande influência sobre a excreção de enzimas degradativas para que ocorra descoloração (KHELIFI *et al.*, 2009; SWAMY *et al.*, 1999).

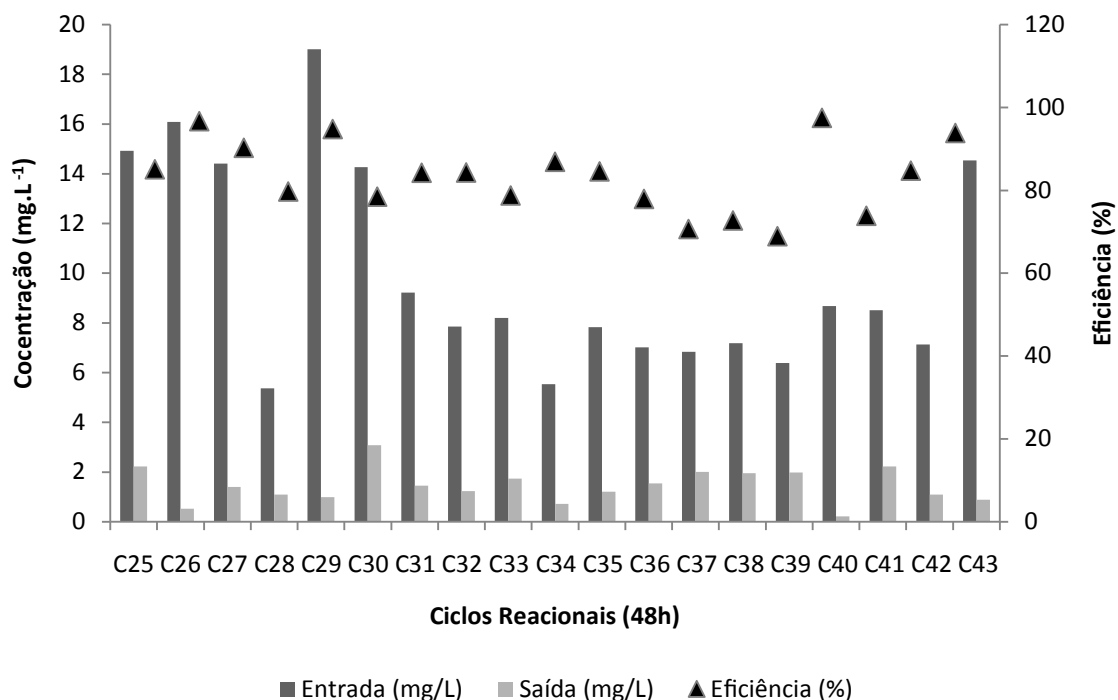


Figura 10 - Variação da concentração do corante Índigo Carmin durante os ciclos em estudo no reator RBBS.

5.3 Análise de Co-Produtos da Degradação Via Espectroscopia UV-Vis

A análise das Figuras 11 e 12 permite constatar que o corante Índigo Carmim possui uma larga banda de absorção na região do visível (640 nm), referente ao seu grupo cromóforo ($-C=C-$ ligado a CO e NH no centro da molécula) e duas outras bandas de absorção na região do ultravioleta, uma em 205 nm e outra em 265 nm, referentes à fração aromática do corante.

Ainda, os dados obtidos na varredura realizada no efluente diluído a 10% (v/v) para os ciclos C16 e C19 indicaram que houve boa diminuição na área relativa ao grupo cromóforo da molécula do corante Índigo Carmim (Figura 11), contudo as eficiências de degradação do corante foram apenas de respectivamente, de 51% e 57%. Essa diferença na leitura espectrofotométrica quando comparada a varredura deve-se a possível subprodutos

decorrentes da quebra do próprio corante e/ou glicose que interferiram na quantificação da leitura final nestes ciclos, em termos de concentração. Além disso, fatores como a concentração de nitrogênio e glicose interferiram na degradação do corante contido na água residuária durante a Etapa I, tornando o efluente aos finais desses ciclos turvo.

Observou-se também, nos ciclos C16 e C19, que embora tenha ocorrido a ruptura da ligação química do grupo cromóforo, $-C=C-$ (λ : 640 nm), não houve a utilização efetiva do benzeno, tendo-se, no ciclo C16, obtido remoção muito pequena (Figura 11), de apenas 4% do valor relativo à sua absorbância no comprimento de onda $\lambda=205$ nm, e acréscimo de compostos aromáticos, para a absorbância de $\lambda=265$ nm; já no ciclo C19, registrou-se acréscimos de subprodutos para as duas bandas espectrais ($\lambda=205$ nm e 265nm), como demonstrado na Figura 12.

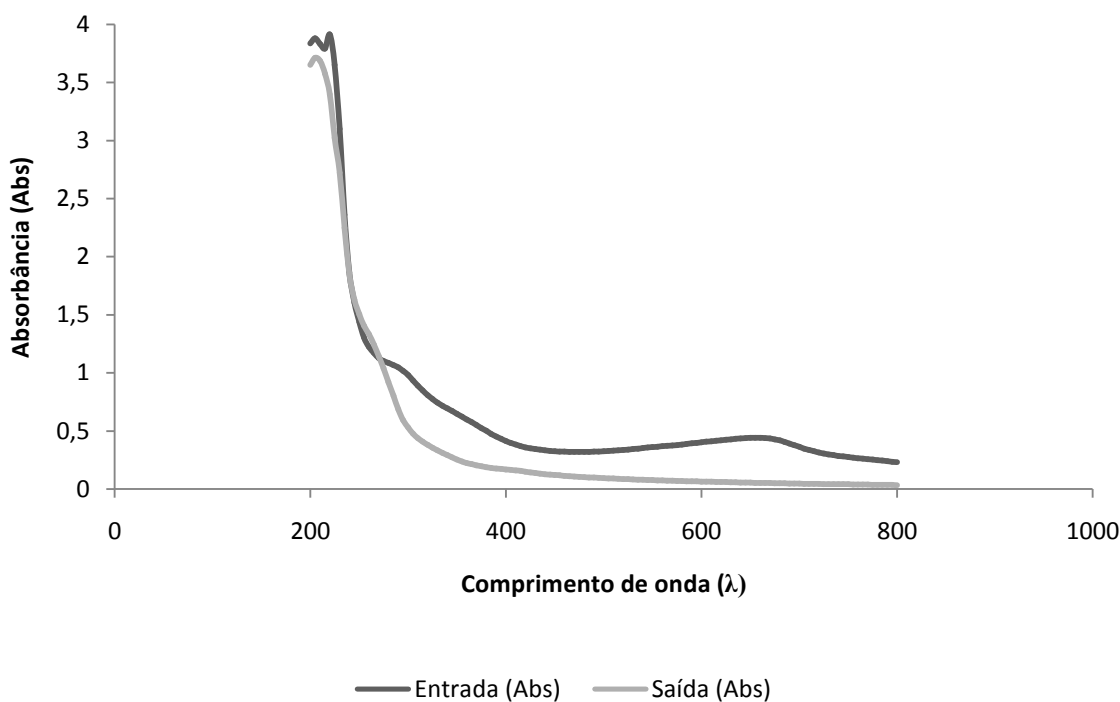


Figura 11 - Varredura do corante Índigo Carmim do ciclo C16 (Etapa I) durante a operação do reator RBBS.

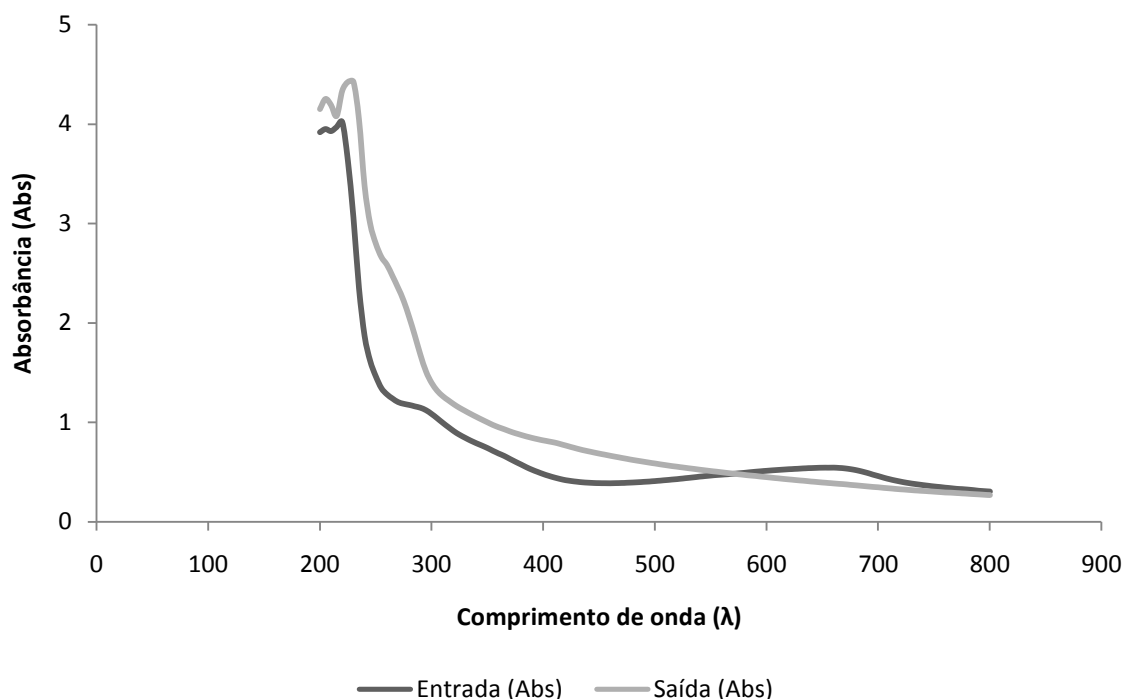


Figura 12 - Varredura do corante Índigo Carmim do ciclo C19 (Etapa I) durante a operação do reator RBBS.

Dados semelhantes são encontrados nos estudos de Balan e Monteiro (2001), ao utilizarem fungos da podridão branca na degradação do corante Índigo Carmim, em tempo reacional de 24 h, durante 4 dias de estudo, e obtiveram em 24 h, eficiência média de 61%, tendo estudado também a remoção do corante em tempos reacionais de 48 h (75%), 72 h (82%) e 96 h (89%). Nesse estudo, a degradação do Índigo Carmim resultou na formação subprodutos, como a isatina (índole -2,3 dione) e ácido antranílico (2- ácido aminobenzóico) que não foram assimilados pelas as espécies fúngicas.

É importante ressaltar que, em 48 h, Balan e Monteiro (2001) alcançaram eficiência média de remoção do Índigo Carmim inferior à obtida na presente pesquisa (83%) após a suspensão da adição de fonte externa de nitrogênio (Etapa II), sendo ainda que a remoção do corante no trabalho das autoras mencionadas ocorreu em meio sintético, enquanto que neste trabalho a remoção do Índigo Carmim foi realizada em meio de maior complexidade por se tratar de água residuária *in natura*. Além disso, o referido estudo supracitado utilizou células dispersas, diferentemente do ocorrido neste trabalho, que favoreceu o mecanismo de células imobilizadas.

A formação de biofilmes aderidos a meios suportes proporcionaria o predomínio da espécie inoculada sobre as demais culturas livres em suspensão, favorecendo a formação de micro-ambientes especiais pela interação entre as espécies e garantindo estabilidade das colônias. E ainda, o uso de suportes inertes asseguraria a retenção de biomassa dentro do reator e propiciaria a sua operação com elevado tempo de retenção celular, o que aumentaria sua eficiência (PEREIRA, 2000).

Em outro trabalho, Salgado (2009) avaliou a descoloração da solução aquosa do corante Índigo Carmim por processos oxidativos e observou decaimento significativo das bandas de absorção correspondentes a fração aromática do corante, entretanto, o primeiro pico, relativo ao anel benzeno, também apresentou maior resistência a estabilização, indicativo da persistência do poluente ao tratamento químico.

Rodrigues *et al.* (2010) também obtiveram dados semelhantes na remoção do corante azo Vermelho do Congo ao utilizarem a espécie *Aspergillus niger* AN 400 inoculada em reator em bateladas sequenciais, e, embora os autores tenham verificado a ruptura dos grupos cromóforo da ligação azo (λ : 500 nm) e do naftaleno (λ : 310 nm), não houve a estabilização grupo benzeno da molécula do corante, de forma que pode indicar a recalcitrância do grupo benzeno a ação das enzimas excretadas pelos fungos para a utilização de diversos tipos de corantes.

A desestabilização do benzeno apresenta maior grau de complexidade, pois o anel sozinho é muito estável e, para sua clivagem, é necessária maior reatividade dessa molécula, o que pode ser obtido com o aumento da glicose no meio até a concentração ótima para a indução enzimática, visto que sua presença resulta na formação de compostos altamente reativos que facilmente se envolvem em reações secundárias com compostos mais persistentes como o benzeno, aumentando a capacidade de mineralização do sistema (SHING, 2006; MALIYEKKAL *et al.*, 2004).

Os carboidratos, como a glicose, a sacarose e a frutose, são as principais fontes de carbono e energia de que se utilizam os fungos. Duas são as vias metabólicas dos fungos, sendo que, por um lado como fonte de carbono, eles usam metabólitos precursores com fins biossintéticos (anabolismo) e, por outro, quando a usam como fonte de energia (formação de ACcCoA ou ATP), definido como catabolismo, transformam-na em moléculas mais simples tais como o CO₂, H₂O, ou o etanol (ESPÓSITO E AZEVEDO, 2004).

Já em relação à concentração de matéria orgânica, apesar das oscilações observadas em decorrência do próprio processo industrial, as mesmas não influenciaram na remoção de DQO bruta e dissolvida, evidenciando a fácil adaptação da biomassa fúngica às condições do meio.

Na Etapa I, para a remoção de matéria orgânica dissolvida, registrou-se percentual de eficiência média de 85%, com máxima de 99% (ciclo 16) e mínima de 70% (ciclo 22), como apresentado na Figura 15. Em relação à remoção de matéria orgânica, em termos de DQO bruta, a eficiência média de remoção para a Etapa I foi de 75%, com máxima de 94% (ciclo 14) e mínima de 51% (ciclo 22), conforme apresentado na Figura 16.

Nesta etapa, observou-se nos ciclos C2, C6, C7, C9, C17 e C18 que as eficiências de degradação do corante Índigo Carmim foram muito baixas em relação às eficiências tanto de matéria orgânica bruta (Figura 16) quanto de matéria orgânica dissolvida (Figura 14), sendo que nos ciclos C19 e C20, as concentrações de matéria orgânica dissolvida no meio também foram inferiores as de Índigo Carmim.

Além disso, as menores eficiências de degradação do Índigo Carmim em relação à matéria orgânica dissolvida no meio aquoso nos ciclos supracitados, em termos de DQO, deveu-se a possível formação de subprodutos que foram prontamente assimilados pela espécie, como o ácido glucônico (Figura 13), decorrentes da oxidação da glicose adicionada no meio por ação de enzimas excretadas pela espécie *Aspergillus niger*, como as flavoproteínas e lactonases, que são responsáveis pela hidrólise da glicose a ácido glucônico (BANKAR *et al.*, 2009).

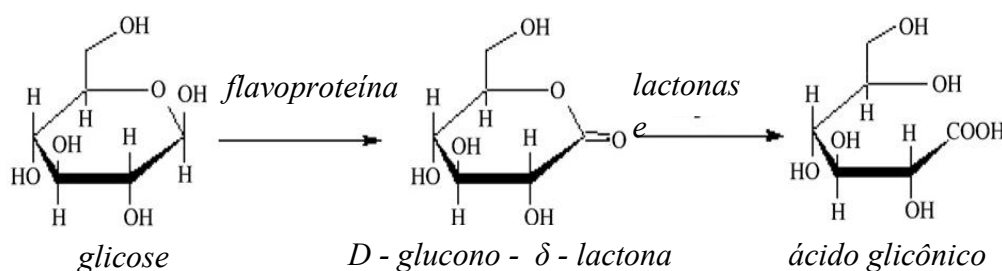


Figura 13 - Representação da reação de oxidação da glicose pela espécie *Aspergillus niger*. Fonte: Bankar *et al.* (2009).

Outrora, nos ciclos C4, C8, C11, C14, C16, C19 e C29 (Figura 14), observou-se que houve degradação do corante, embora as eficiências de remoção do poluente tenham sido menores que as de matéria orgânica dissolvida, em termos de DQO, indicativo de que

possivelmente houve a metabolização dos subprodutos decorrentes tanto da oxidação da glicose como da contribuição de intermediários da quebra do corante.

A priori, a melhor remoção de matéria orgânica carbonácea no meio foi atribuída à grande disponibilidade de matéria orgânica de fácil biodegradação pela adição de 3 g.L^{-1} de glicose. Isso se deve a preferência dos fungos pela glicose, já que esta é uma fonte de mais fácil assimilação e oxidável pela a maioria dos organismos para a obtenção de energia pela célula (MARZZOCO e TORRES, 1999).

Ainda de acordo com Znad *et al.* (2004) e Ikeda *et al.* (2006), a fonte de carbono adicionada ao meio, ao ser metabolizada pelo *Aspergillus niger*, gera metabólitos, que podem ser acumulados ou excretados no interior das células. Ainda de acordo com More *et al.* (2010), os fungos filamentosos naturalmente produzem metabólitos secundários em grandes quantidades.

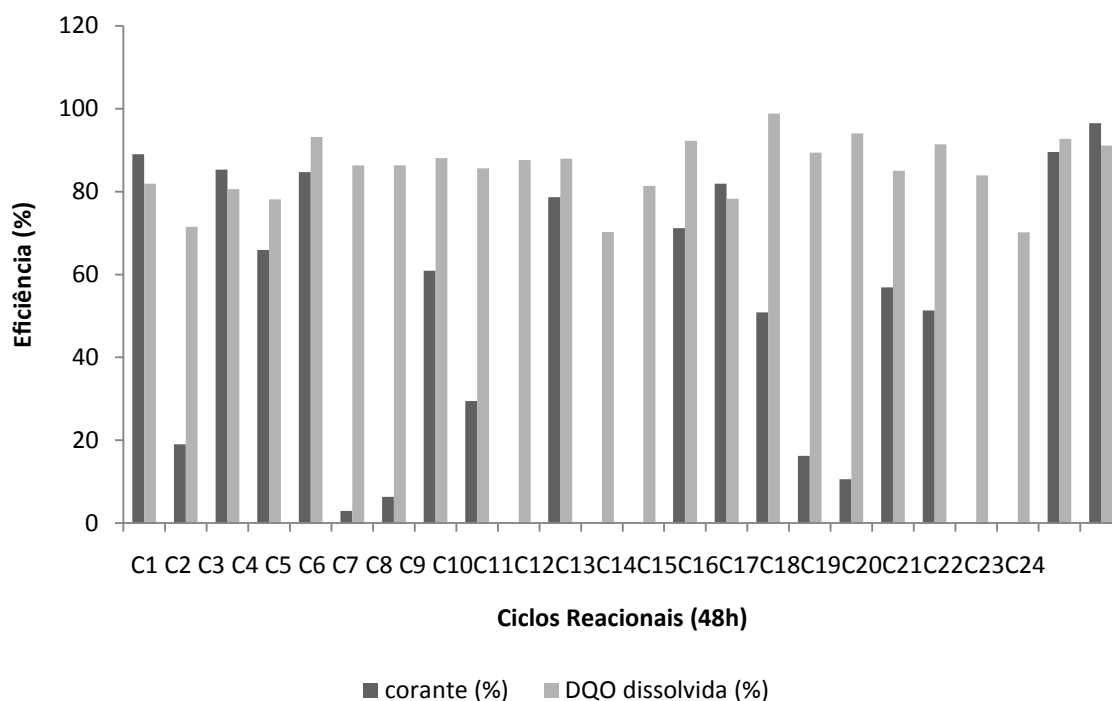


Figura 14 - Eficiências de degradação de corante e remoção de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I), durante a operação do reator RBBS.

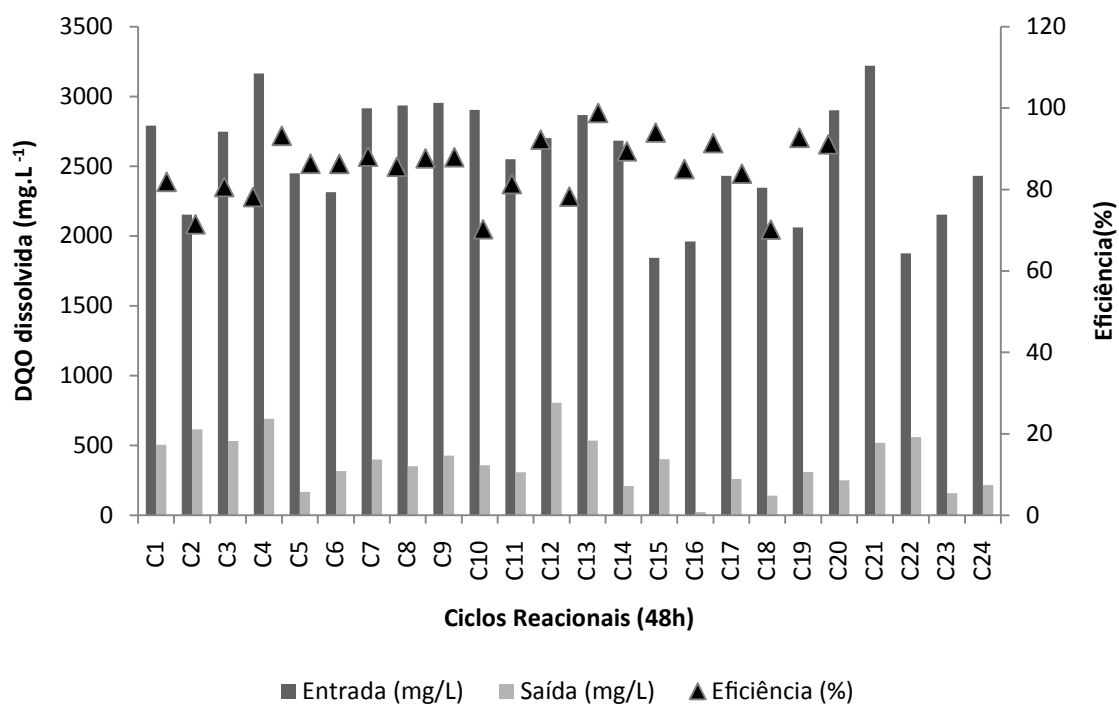


Figura 15 - Concentração de matéria orgânica dissolvida dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I), durante a operação do reator RBBS.

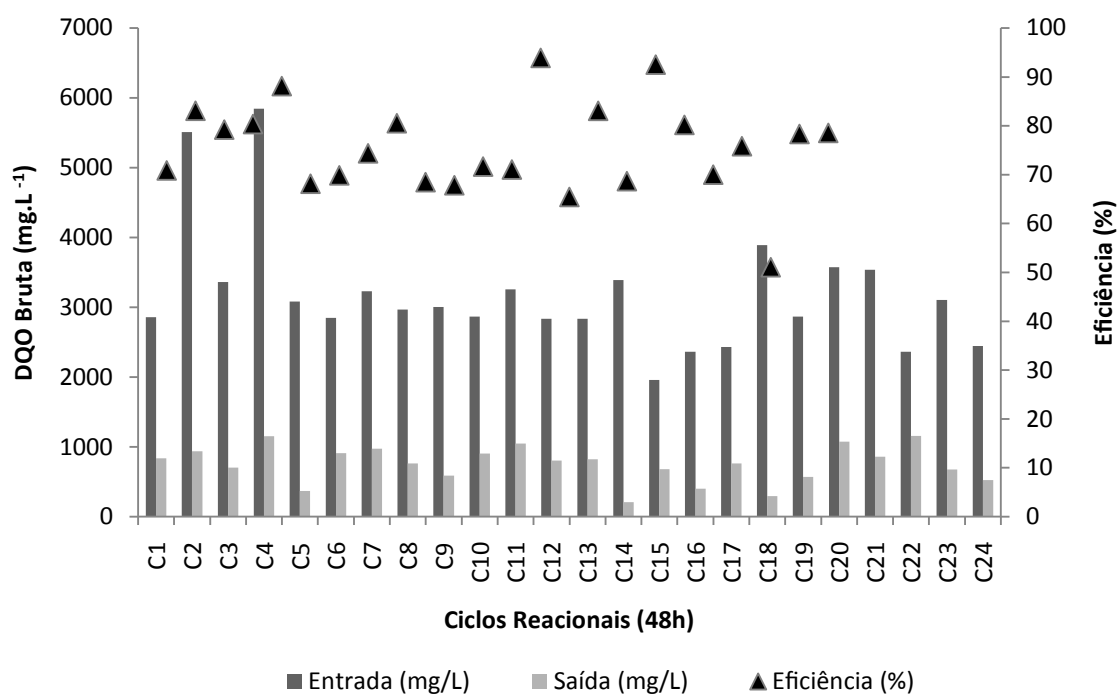


Figura 16 - Concentração de matéria orgânica bruta, em termos de DQO bruta, dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I), durante a operação do reator RBBS.

Apesar disso, na literatura é relatada que na presença de substrato de fácil metabolização, como a glicose, haja melhor utilização do poluente pelos fungos, pois o mesmo, ao se envolver em reações secundárias com os produtos formados durante a oxidação enzimática do substrato de fácil assimilação, ficaria mais disponível à bioassimilação (SINGH, 2006), conforme observado nos ciclos C1, C3, C5, C15, C23 e C24.

Naqueles ciclos, os percentuais de eficiências de degradação do corante acompanharam os de matéria orgânica dissolvida (Figura 14), fato este que permitiu inferir que nos ciclos mencionados houve não somente a remoção do cromóforo, mas melhor assimilação de outros componentes da estrutura molecular do corante, bem como menor formação de excretas pelos fungos.

Por outro lado, nesta mesma etapa, embora nos ciclos C10, C12, C13, C21 e C22 não tenha ocorrido eficiência de remoção do corante pela a espécie fúngica em estudo – evidenciado pelo aumento da concentração do Índigo Carmim no efluente ao final do ciclo –, registrou-se nestes percentuais elevados de remoção de matéria orgânica dissolvida (Figura 5.5), com respectivamente, 88%, 77%, 81%, 84% e 70%, sendo que pode ter ocorrido desprendimento de parte do corante que estaria adsorvido ao biofilme/material suporte, evidenciando que, na Etapa I – caracterizada pela adição de fonte adicional de nitrogênio – houve instabilidade do sistema, com momentos de eficiência baixa ou nenhuma remoção de corante na maior parte da operação do reator RBBS.

É provável que esta instabilidade do sistema tenha relação com a suplementação de compostos com nitrogênio adicionados a água residuária têxtil, já que o excesso destes compostos no meio aquoso, possivelmente poderia inibir a assimilação do corante pelo fungo (SWAMY *et al.*, 1999), pois a concentração elevada de nitrogênio afeta diretamente o funcionamento do sistema enzimático e causa alterações no metabolismo secundário da célula (LEATHAM e KIRK, 1983), tendo-se registrado, nesta etapa, concentração média de amônia no início dos ciclos de 192 mg.L^{-1} .

Já na Etapa II, quando ocorreu a suspensão da adição de fonte externa de nitrogênio na água residuária, a partir do ciclo 25º, registrou-se eficiência média de DQO bruta dos ciclos de 64%, máxima de 90% (ciclo 34) e mínima de 23% (ciclo 26), como demonstrado na Figura 17. Em relação à matéria orgânica dissolvida, em termos de DQO, a média de remoção alcançada nesta etapa foi 69%, com máxima de 90% (ciclo 33 e 34), e mínima de 43% (ciclo 23), como mostrado na Figura 18.

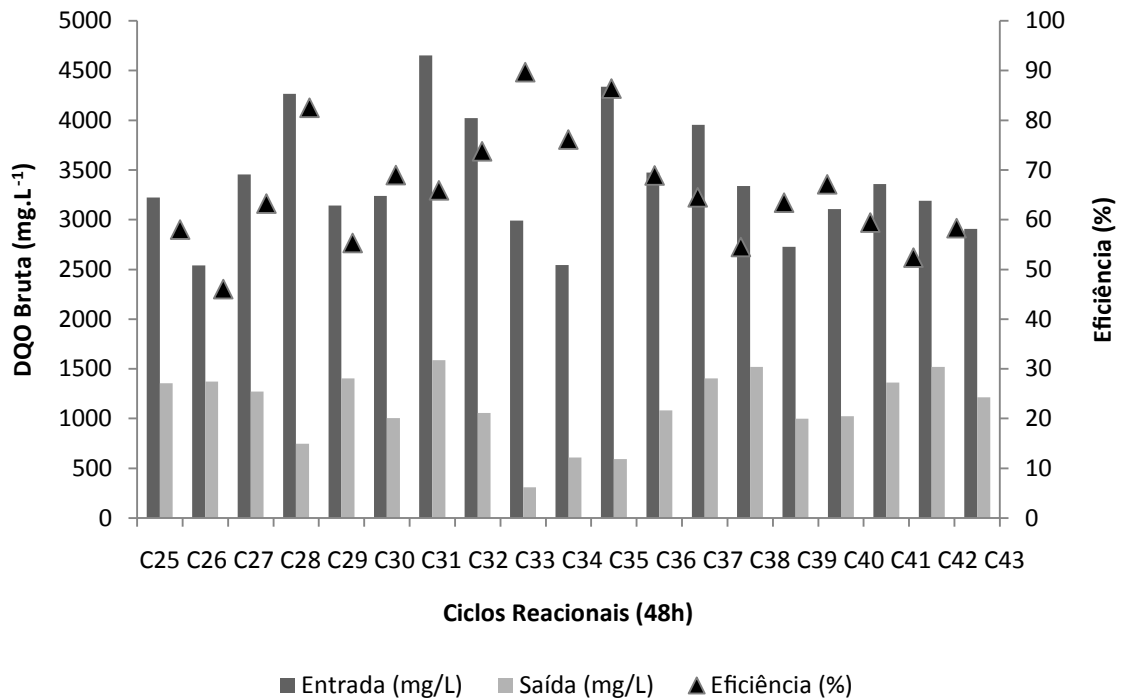


Figura 17 - Concentração de matéria orgânica bruta, em termos de DQO bruta, dos ciclos 25º ao 43º (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.

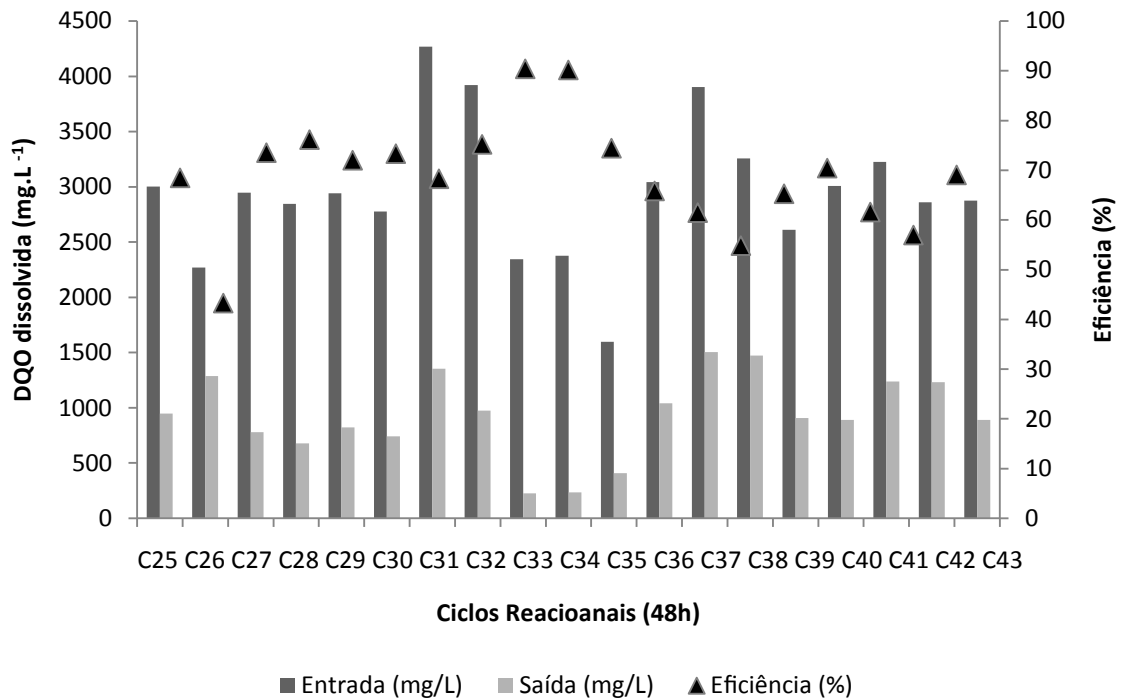


Figura 18 - Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, dos ciclos 25º ao 43º (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.

Observou-se nesta etapa que houve diminuição na média de remoção de DQO dissolvida em relação à Etapa I, na qual havia sido registrada remoção média de 85%.

Embora a eficiência de remoção de DQO dissolvida tenha diminuído nesta etapa, houve aumento da eficiência média de remoção de corante (Figura 19), o que pode ter sido em função da formação de subprodutos, não identificados no experimento, provavelmente provenientes da ruptura das ligações química do corante em estudo, os quais não teriam sido efetivamente assimilados pelos micro-organismos.

Semelhantemente, houve também a diminuição da eficiência do tratamento em relação à remoção média de matéria orgânica bruta (64%), como representado na Figura 20, em comparação com a Etapa I, quando foi registrada eficiência média de remoção de 75%.

Porém, na Etapa II, a remoção média de corante foi de 83%, com eficiência máxima de 97% (26° e 40° ciclo) e mínima de 69% (39° ciclo), indicando a melhor resposta do sistema após a retirada da fonte adicional de nitrogênio. Nas Figuras 19 e 20 são mostradas as eficiências de remoção de corante em comparação com as de matéria orgânica bruta e dissolvida, respectivamente, para a Etapa II.

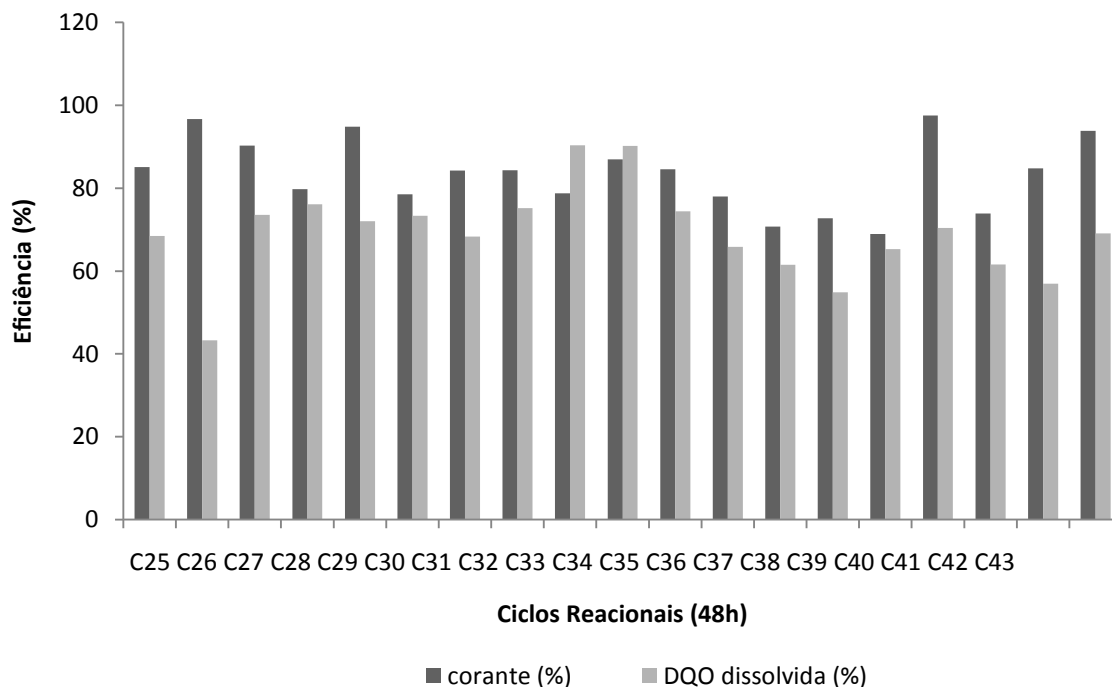


Figura 19 – Eficiências de degradação de corante e remoção de matéria orgânica, em termos de DQO dissolvida, dos ciclos 25° ao 43° (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.

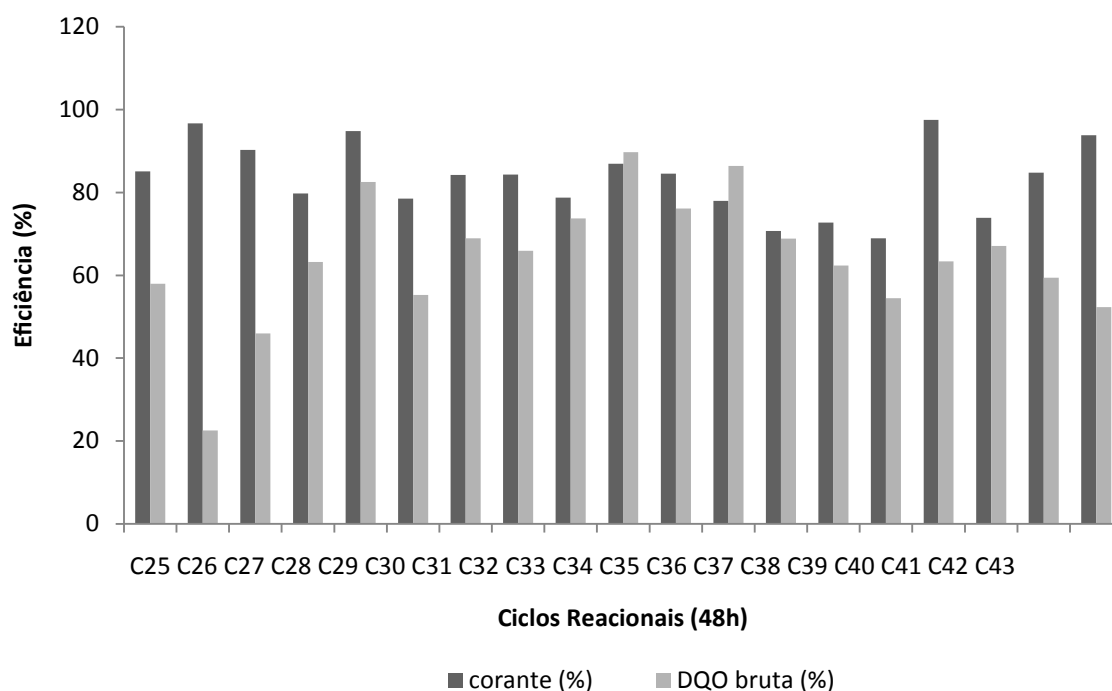


Figura 20 - Eficiências de degradação de corante e remoção de matéria orgânica, em termos de DQO bruta, dos ciclos 25° ao 43° (Etapa II), durante a operação do reator RBBS.

A maior remoção de corante em relação à de matéria orgânica bruta verificada nos ciclos C25, C26, C27, C29, C40, C42 e C43, pode ser explicada pela a contribuição de biomassa fúngica desprendida do meio suporte para o meio, contudo, apesar deste fato, foram alcançadas eficiências elevadas de remoção de DQO bruta nos referidos ciclos, de 58%, 46%, 63%, 55%, 67%, 52% e 58%, respectivamente.

Quanto ao monitoramento do pH, verificou-se que seus valores ao final de cada ciclo da Etapa I mantiveram-se na faixa alcalina e ligeiramente neutra, com variação de pH de 8,97 e 5,9. Foi registrada remoção máxima de corante de 89% (ciclo 1), a pH de 8,9, e mínima de 3%, a pH 7,7 (Figura 21).

Nesta etapa, observou-se que a pH com valores típicos de meio ligeiramente neutro as eficiência de degradação de corante tenderam a diminuir, porém, em meio ligeiramente alcalino, as eficiências aumentam. Isso pode ter relação com a capacidade de absorção do corante índigo Carmim pela biomassa fúngica ser aumentada com o a elevação do pH (KAUSHIK *et al.*, 2009).

Além disso, na Etapa I, a adição de 3 g.L⁻¹ de glicose teria resultado na produção de ácidos orgânicos (ZNAD *et al.*, 2004) que podem ter sido prontamente consumidos do meio

pelos micro-organismos, pois, possivelmente, os mesmos, em decorrência da inibição do sistema enzimático não tiveram condições de assimilar efetivamente o Índigo Carmim, o que poderia explicar a elevação do pH registrada nos ciclos estudados durante esta etapa.

Quando há disponibilidade adequada, em termos de concentração, de compostos catabólicos, como fontes de carbono e azoto, estes são consumidos prontamente nas fases iniciais de crescimento dos fungos, para posteriormente produzir produtos metabólitos secundários e enzimas extracelulares na biodegradação de corantes. Sendo a glicose a melhor fonte carbono primário na degradação fúngica de corantes (ASGHER *et al.*, 2008; SANGHI *et al.*, 2006).

Segundo Ainsworth e Sussman (1996), a espécie *Aspergillus niger* é capaz de utilizar simultaneamente amônia e nitrato, embora suas velocidades de consumo sejam diferentes, sendo a velocidade de consumo do nitrogênio amoniacal superior a de nitrato, principalmente a pH alcalino. Ainda de acordo com Papagianni (2007), a amônia é a forma de nitrogênio mais prontamente assimilável pelos fungos.

Outra hipótese a considerar é que, na Etapa I, o pH ligeiramente alcalino ocorreu devido ao excesso de compostos com nitrogênio adicionados na água residuária têxtil *in natura*, como nitrato de sódio e sulfato de amônio, e sabe-se que estes compostos regulam equilíbrio metabólico da célula fúngica, variando de acordo com suas necessidades (KAVANAGH, 2005). Fato que refletiu na instabilidade na biodegradação do corante Índigo Carmim verificada nesta etapa, contudo isto não impediu que houvesse a degradação do corante pela a espécie nos ciclos C1, C3, C4, C5, C8, C11, C14, C15, C16, C19, C20, C23 e C24, com respectivas eficiências de 85%, 85%, 66%, 85%, 61%, 79%, 71%, 82%, 51%, 57%, 51% e 97%.

Os resultado obtidos na Etapa I corroboram com os de Maurya *et al.* (2006), que obtiveram elevadas remoções do corante Methylene Blue a pH alcalino, utilizando a espécie *Phellinus igniarius* e *Fomes fomentarius*. Os referenciados autores verificarm que o pH influencia na absorção do corante e que esta aumentou de 18% para 75%, e de 16% para 79%, quando o pH aumentou de 3 para 11, para respectivamente as espécies, *Phellinus igniarius* *Fomes fomentarius*.

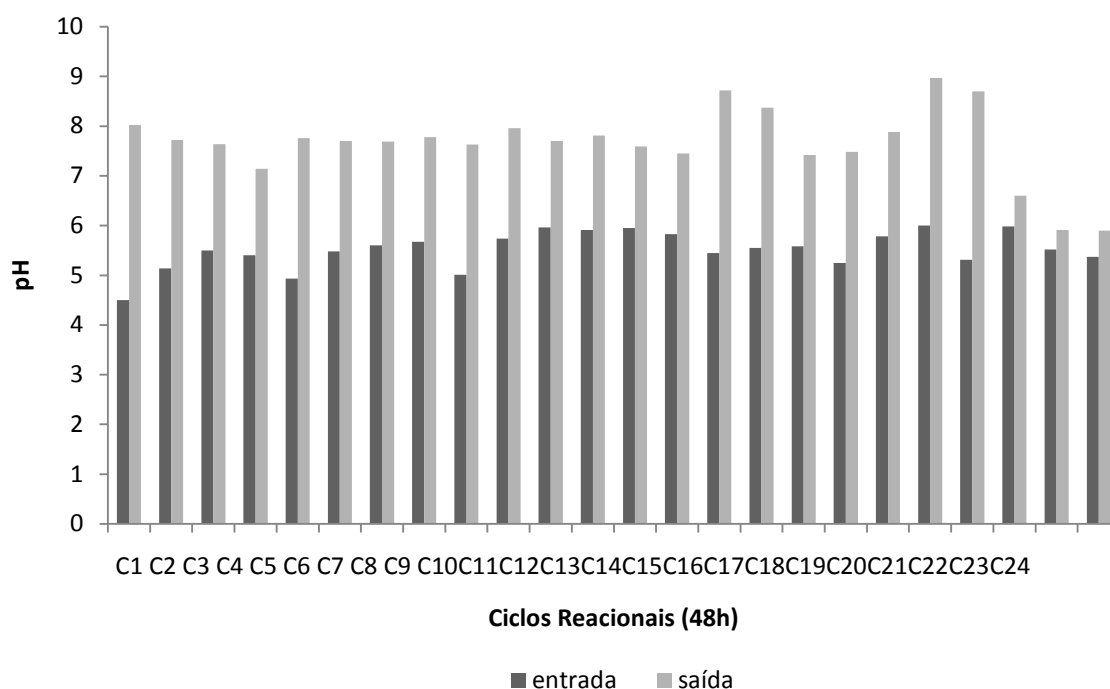


Figura 21 - Variação do pH dos ciclos 1º ao 24º (Etapa I) durante a operação do reator RBBS.

Por outro lado, na Etapa II, quando houve a limitação de compostos de nitrogênio na água residária têxtil, o pH do meio tendeu a diminuir, mantendo-se na faixa entre 7,1 e 3,85 (Figura 22). Nesta condição, verificou-se que as eficiências de remoção de corante permaneceram estáveis, com máxima remoção de 97% (ciclo 26), a pH 6,01, e mínima de 69% (ciclo 39), a pH 5,6.

Assim, após a suspensão da adição de fonte externa de nitrogênio, possivelmente ocorreu melhor atividade enzimática, antes fortemente inibida pela concentração elevada de nitrogênio amoniacal no meio (192 mg.L^{-1}), a qual na Etapa II foi menor, registrando-se no meio, no início dos ciclos, concentração média de amônia de 98 mg.L^{-1} .

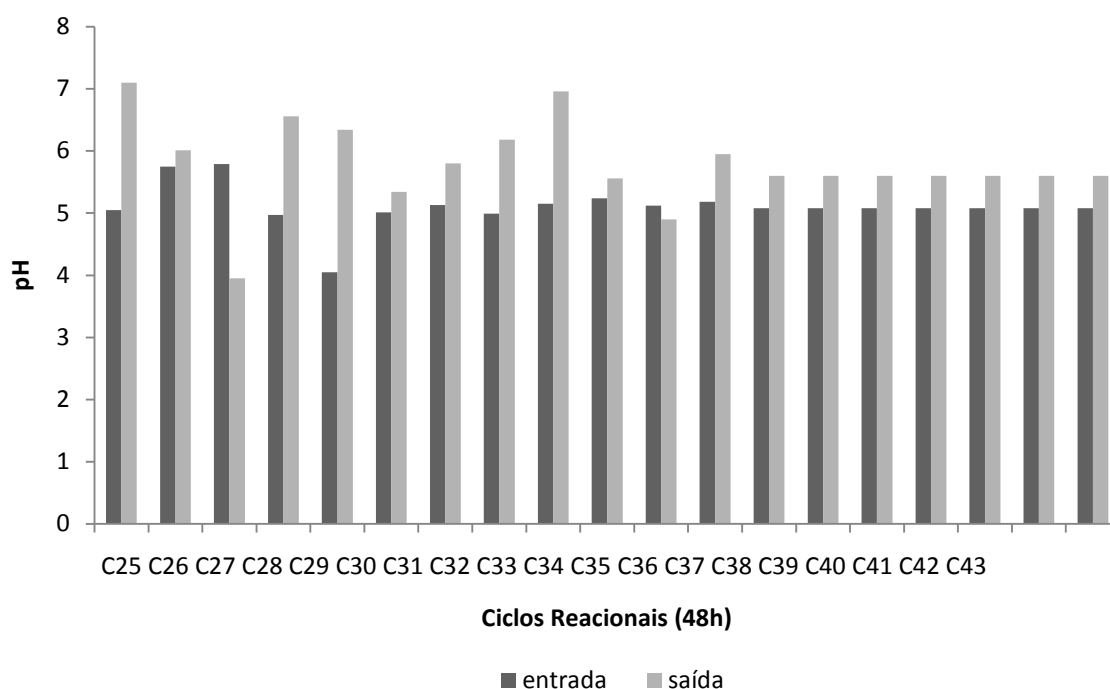


Figura 22 - Variação do pH dos ciclos 25° ao 43° (Etapa II) durante a operação do reator RBBS.

Em estudos de Jin *et al.* (2007), que utilizaram o *Aspergillus fumigatus* XC6 na biodegradação de efluente têxtil, e observaram que a máxima remoção do efluente foi de 90% e ocorreu a pH igual 3, após 48 h.

Segundo Griffin (1994) e Kavanagh (2005), o pH ótimo para o desenvolvimento de vários fungos encontra-se na faixa entre 4,0 e 6,0, porém, a maioria dos fungos filamentosos tolera variações de pH entre 2,0 e 9,0.

Os resultados encontrados na Etapa II indicam o melhor desempenho do sistema promovido pela menor disponibilidade de nitrogênio em relação à etapa anterior, o que se refletiu em maior remoção do poluente e, provavelmente, de seus subprodutos, possivelmente, em decorrência de maior produção enzimática, em valores de pH mais propícios à produção das mesmas, considerando que nesta etapa o valor médio do pH era de 5,6.

O monitoramento do pH é um parâmetro importante que influencia na remoção de corante e matéria orgânica, pois este induz a ativação e excreção de inúmeras enzimas (SPIER, 2005). Além disso, o pH relaciona-se diretamente com a ionização da molécula de corante e a superfície das células dos fungos, sendo também fator importante na interação de ambos, poluente e biomassa (MAURYA *et al.*, 2006).

5.4 Verificação da Estabilidade Quanto a Degradação do Corante Índigo Carmim e Matéria Orgânica nas Etapas I e II Através de Representações Gráficas Tipo *Box-plot*

O gráfico 23 permite concluir que não houve estabilidade quanto à eficiência de degradação do corante Índigo Carmim durante a Etapa I, com 25% dos valores de eficiência de degradação, correspondente ao Q1, aquém em 24%, com variações nesse primeiro quartil de 3% a 19%, mínima de 3%; média de 61%, máxima de 97% e com 75% dos dados, correspondente ao Q3, aquém em 83%, e com variações no terceiro quartil de 71% a 78%.

A discrepância para os dados de eficiência de degradação do corante entre os intervalos de Q1 e Q3, na Etapa I, deveu-se possivelmente a adição de compostos com nitrogênio à água residuária têxtil, o que promoveu no meio aquoso um excesso de nitrogênio.

Quando se limitou as frações com nitrogênio na água residuária têxtil, observa-se notória estabilidade do sistema biológico quanto à eficiência de degradação do corante Índigo Carmim (Figura 23), diferentemente do observado na Etapa I, que apresentou instabilidade ao excesso de nitrogênio na água residuária têxtil. Assim, na Etapa II, os valores do primeiro quartil (Q1) para a degradação do corante ficaram aquém em 78%, com mínima de 69%, média de 84%, máxima de 97% e para os valores do terceiro quartil (Q3) aquém em 89%.

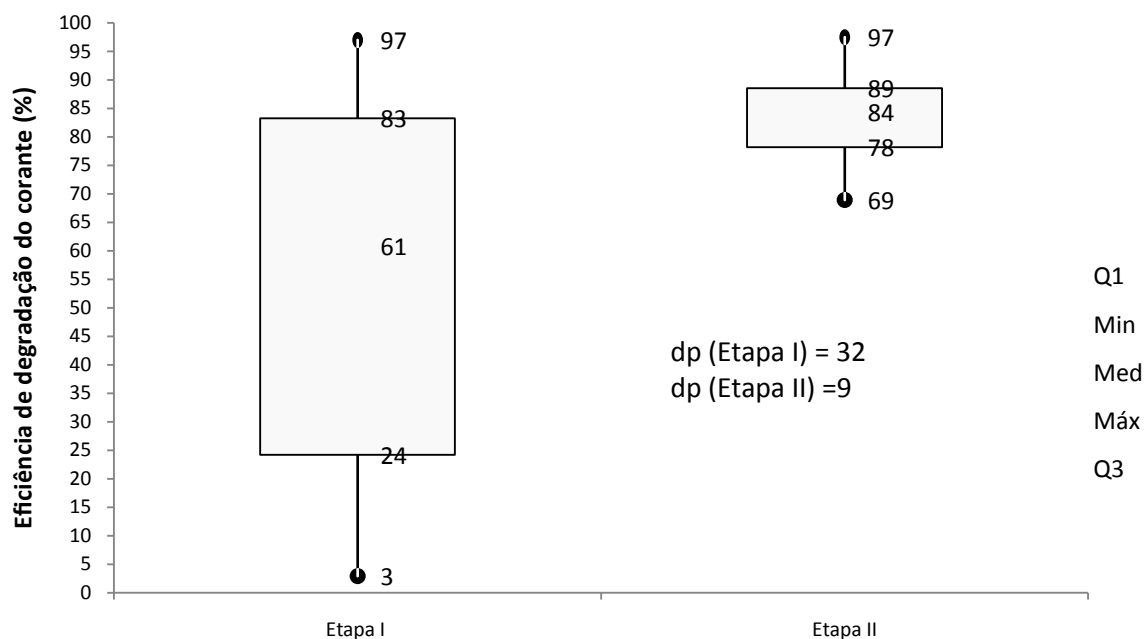


Figura 23 - Representação de Box-plot e desvio padrão (dp) quanto à eficiência de degradação do corante Índigo Carmim para a Etapa I e Etapa II durante a operação do reator em bateladas sequencias (RBBS) inoculado com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

Quanto à degradação de matéria orgânica bruta (Figura 24), verificou-se que o primeiro quartil (Q1), ou seja, 25% dos dados da Etapa I mantiveram-se aquém em 70%, com variação de 65% a 70%, mínima de 51%, média de 75% e máxima de 94%. No terceiro quartil (Q3), ou seja, 75% dos dados mantiveram-se aquém em 80%, com intervalos entre 51% e 80%.

Na Etapa II, os dados percentuais de degradação de matéria orgânica bruta para o primeiro e terceiro quartil tenderam a diminuir (Figura 24), já que 25% dos dados obtidos estiveram aquém em 57%, com variação de 23% a 55%, mínima de 23%, média de 63%, máxima de 90% e com 75% (Q3) dos dados registrados aquém em 71%, entre intervalos de 23% a 69%.

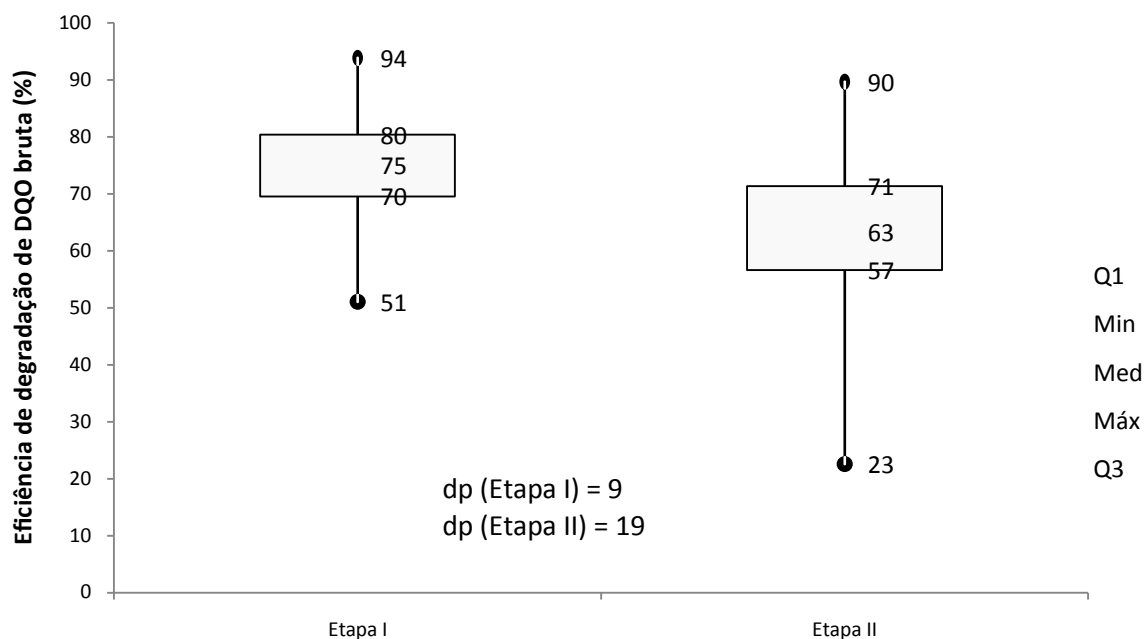


Figura 24 - Representação de Box-plot e desvio padrão (dp) quanto à eficiência de degradação de matéria orgânica bruta para a Etapa I e Etapa II durante a operação do reator em bateladas sequencias (RBBS) inoculado com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

Para os dados de eficiência para matéria orgânica dissolvida, registrados na Etapa I, observou-se que 25% dos dados (Q1), mantiveram-se aquém em 81%, variando nesse intervalo 70% a 81%, mínima de 70%, média de 86%, máxima de 99%, e dados de Q3 aquém em 91%, variando entre 70% e 91%, conforme demonstra a Figura 25.

Na Etapa II, os percentuais de degradação de matéria orgânica dissolvida tiveram redução significativa quando comparados a Etapa I (Figura 25), devido possivelmente à formação de subprodutos decorrentes da degradação do corante Índigo Carmim. Os dados obtidos de matéria orgânica dissolvida para a Etapa II revelam que 25% mantiveram-se em 63%, com variações de 43% a 62%, mínima de 43%, média de 69%, máxima de 90% e com 75% dos dados no intervalo de 74%, com variações entre 43% a 74%.

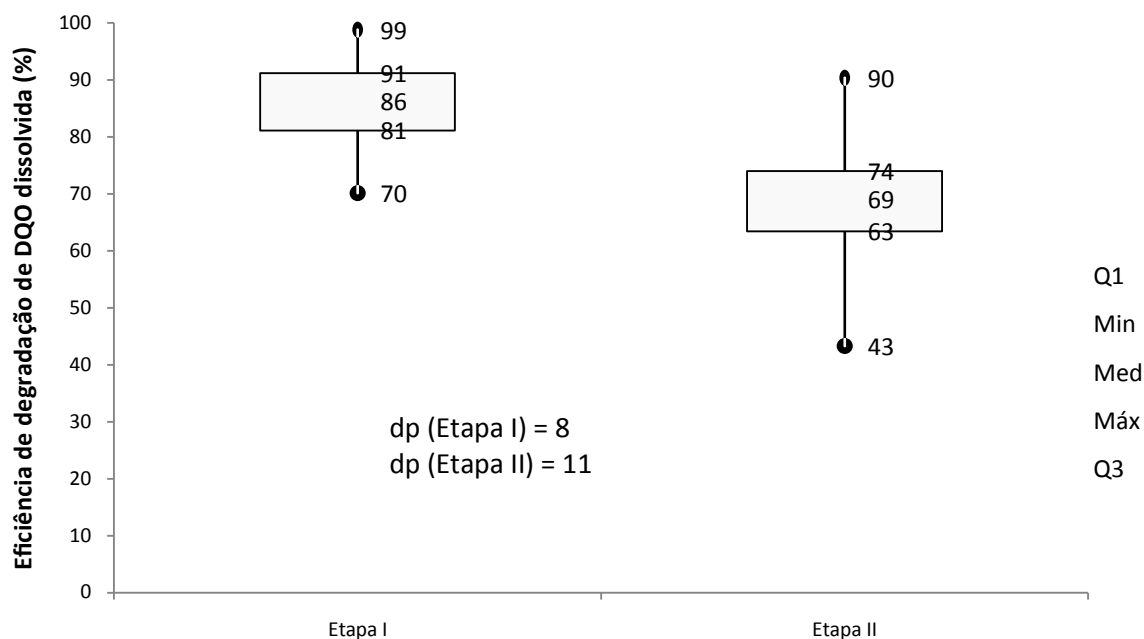


Figura 25 - Representação de Box-plot e desvio padrão (dp) quanto à eficiência de degradação de matéria orgânica dissolvida para a Etapa I e Etapa II durante a operação do reator em bateladas sequencias (RBBS) inoculado com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.

5.5 Contagem e plaqueamento de micro - organismos

No presente trabalho, a espécie *Aspergillus niger* NA 400, utilizada como inóculo no reator em bateladas sequenciais, encontrava-se no meio ao final da operação das Etapas I e II (Figura 26 e 27).

Na Etapa I, foi registrado maior número de colônias de bactérias em relação às de fungos, obtendo-se, em termos de concentrações de esporos por mL, $20 \cdot 10^7$ UFC/mL e $15 \cdot 10^7$ UFC/mL, respectivamente, para bactérias e fungos, resultando em relação de 1:0,75 (bactérias:fungos).

Já na Etapa II, houve maior crescimento de colônias de bactérias e fungos quando comparados a Etapa I. Porém, o número de colônias de fungos superou o de bactérias, com concentrações de esporos por mL de, respectivamente, 117×10^3 UFC/mL e 91×10^3 UFC/mL, sendo a relação bactérias:fungos de 0,78:1, indicando que na condição de menor concentração de nitrogênio amoniacal (98 mg.L^{-1}), os fungos tiveram melhores condições de crescimento e de metabolizar os substratos do meio.

Ainda a concentração do antibiótico usado na presente pesquisa não inibiu a população de bactérias sobre as de fungo, indicativo da necessidade do aumento da concentração do antibiótico usado.

Contudo, de acordo com Lopes *et al.* (2001), é importante ressaltar que o tratamento biológico aplicado ao efluente não visa à operação de reatores sob condições assépticas, pois no tratamento de águas residuárias, diferentemente da indústria de fermentação, isto é imprescindível. Além do mais, ainda segundo os autores, a ação em conjunto de fungos e bactérias é favorável ao processo de biorremediação, pois estes são os maiores decompositores encontrados na natureza e são responsáveis pela mineralização de vários poluentes, muitos deles com maior eficiência de remoção quando metabolizados em culturas mistas, uma vez que fungos e bactérias são parceiros complementares (GRIFFIN, 1994; HAI *et al.*, 2008).

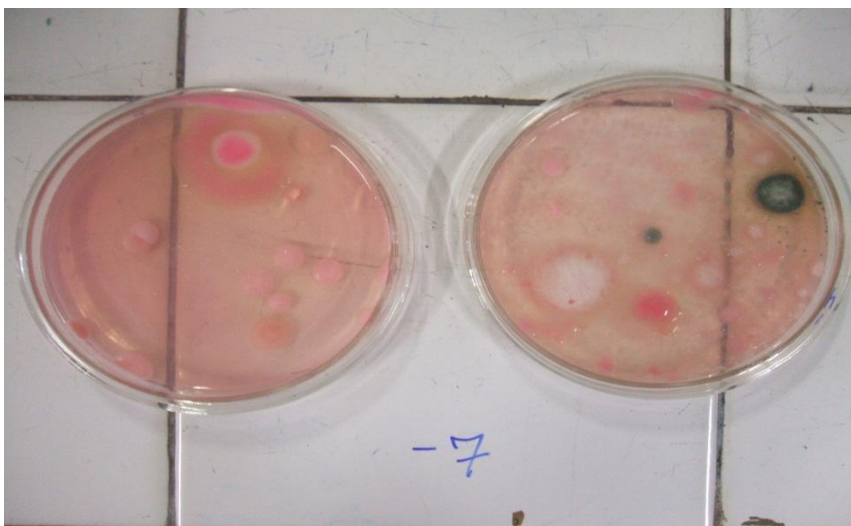


Figura 26 - Ilustração de colônias fúngicas da espécie *Aspergillus niger* em placas de Petri após a realização do procedimento de contagem na Etapa I.

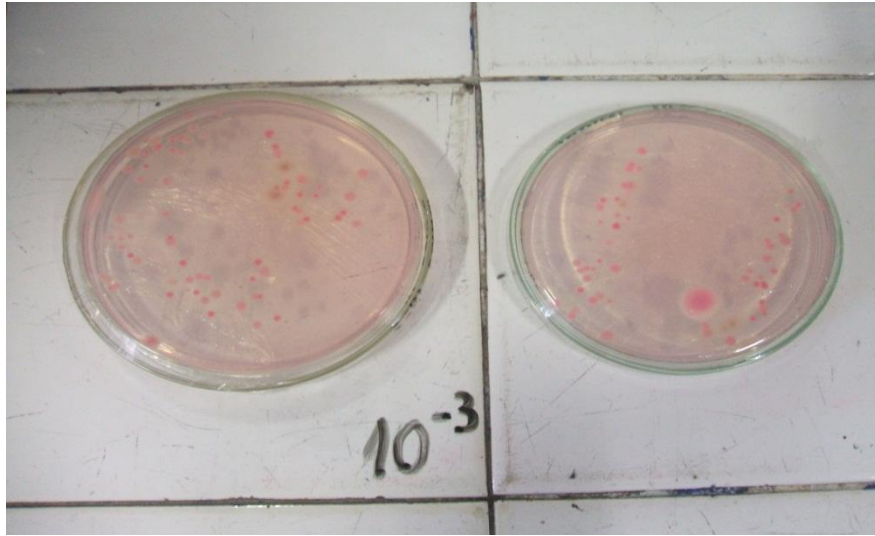


Figura 27 - Ilustração de colônias fúngicas da espécie *Aspergillus niger* em placas de Petri após a realização do procedimento de contagem na Etapa II.

6 CONCLUSÕES

- O tratamento biológico com *Aspergillus niger* AN 400 inoculado em reator em bateladas sequencias (RBBS) mostrou-se bastante eficiente no que diz respeito a degradabilidade do corante Índigo Carmim contido em efluente têxtil industrial *in natura* diluído à 10%, denotando uma boa aplicabilidade do processo no tratamento de efluentes reais têxteis. E dependendo das características do efluente haverá necessidade de sua diluição, sendo que neste estudo foi observada a necessidade de estudar outros mecanismos que estabeleçam maiores eficiências de tratamento;
- Na Etapa I, a qual contou com a adição de compostos com nitrogênio ao efluente têxtil, a média de degradação de corante foi de 55% contra eficiência média de 83%, na Etapa II, indicando melhor estabilidade do sistema quanto à degradação do Índigo Carmim após a suspensão da adição dos compostos de nitrogênio;
- Em contrapartida, na Etapa II, houve diminuição na eficiência de DQO bruta e dissolvida em relação à Etapa I, porém não foi significativa, com média de DQO bruta de 75% (Etapa I) e 64% (Etapa II) e de 85% (Etapa I) e 69% (Etapa II) para DQO dissolvida. Assim, verifica-se maior formação de subprodutos oriundos da ruptura das ligações químicas do corante na Etapa II, devido possivelmente a limitação de compostos com nitrogênio nessa etapa;
- Demonstrou-se nesse estudo que o corante Índigo Carmim possui uma larga banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) na região do visível, correspondente à 640 nm e referente ao seu grupo cromóforo ($-\text{C}=\text{C}-$ ligado a CO e NH no centro da molécula) e duas outras bandas de absorção na região do ultravioleta, uma em 205 nm e outra em 265 nm, referentes à fração aromática do corante. E que embora tenha ocorrido a ruptura da ligação química do grupo cromóforo do corante ($-\text{C}=\text{C}-$), não houve a utilização efetiva do benzeno;
- Os dados matemáticos do tipo *Box-plot* permitiram concluir que na Etapa II houve maior estabilidade quanto a remoção do corante Índigo Carmim quando comparada a Etapa I, notoriamente comprovada a influência das frações nitrogenadas no metabolismo secundário dos fungos, principalmente na remoção de corante. Quando relacionamos a degradabilidade de matéria orgânica orgânica bruta e dissolvida, verificou-se que houve diminuição das eficiências ao suspender a adição dos compostos com nitrogênio, contudo não foi significativo, já que foram alcançadas grandes eficiências em ambas as Etapas.
- Na Etapa I, o número de colônias de bactérias foi 1,33 vezes superior ao de fungos que somente alcançaram melhor desempenho na Etapa II, quando provavelmente, pela não inibição do sistema enzimático pelo excesso de nitrogênio amoniacal no meio evidenciado na Etapa I, de 192 mg.L^{-1} , condição esta desfavorável à ação dos fungos;

- Estes resultados corroboram com os obtidos por Khelifi *et al.*, (2009), os referidos autores observaram que em meios têxteis ricos em nitrogênio afetam no metabolismo secundário do gênero *Aspergillus*, quando nos referimos a excreção de enzimas degradativas, inibindo assim, a degradação do corante Índigo Carmim pela a espécie.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar a diluição do efluente *in natura* têxtil para aclimatar a biomassa ao poluente;
- Apesar da qualidade dos dados obtidos na presente pesquisa é necessário ainda mais estudos sobre a influência do nitrogênio e do carbono sobre o metabolismo secundário da espécie utilizada no tratamento para manter a estabilidade do sistema sobre a degradabilidade do corante Índigo Carmim contido em efluente *in natura*;
- Aumentar a concentração do antibiótico usado na presente pesquisa para tentar inibir a população de bactérias proliferadas no efluente têxtil *in natura*.

REFERÊNCIAS

- ABIT – **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. (Disponível em: http://www.abit.org.br/convite/revista_digital/ed_64/, Acesso em: maio de 2012).
- AINSWORTH, G. C.; SUSSMAN, A. S. *The fungi: an advanced treatise*. London: Academic Press. v. 1, p-426, 1966.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Gráfica de Coimbra, v. 2, p. 695 – 830, 1987.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3 - 4, p. 997 - 1026, 2005.
- AKSU, Z.; DONMEZ, G. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. **Chemosphere**, v. 50, p. 1075-1083, 2003.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. **A química do processamento têxtil**. Química Nova, v. 29, n. 1, p. 124-128, 1996.
- ALI, N.; IKRAMULLAH.; LUTFULLAH, G.; HAMEED, A.; AHMED, S. Decolorization of Acid red 151 by *Aspergillus niger* SA1 under different physicochemical conditions. **World J Microbiol Biotechnol**, p. 1099–1105, n.7, v.24, 2008.
- AMMAR, S.; BDELHEDI, R.; FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. **Pubget**, v. 4, n. 4, p. 229-233, 2006.
- ANASTÁCIO FERRAZ, E. R. **Comparação da mutagenicidade dos azo corantes Disperse Red 1, Disperse Orange 13 e Disperse Red 13 utilizando o teste de mutagenicidade Salmonella/microsoma**. Dissertação (Mestrado). Faculdades de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 102p, 2008.

ANJANEYA, O.; SANTHISHKUMAR, M.; ANAND, S. N.; KAREGOUDAR, T. B. Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, p. 782–787, 2009.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N.A.; RAJ, D. S. S. Descolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 4, n. 4, p. 245-273, 2005.

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20^a edição. American Water Work Association, Water Environment federation. Washington: 2005. 953p.

ASGHER, M.; BHATTI, H. N.; ASHRAF, M.; LEGGE, R. L. Recent developments in biodegradation of industrial pollutants by white rot fungi and their enzyme system. **Biodegradation**, v. 19, p. 771–783, 2008.

ASGHER, M.; KAUSAR, S.; BHATTIA, H.N.; SHAH, S. A. H.; ALI, M. Optimization of medium for decolorization of solar golden yellowR direct textile dye by *Schizophyllum commune* IBL-06. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 61, n.2, p. 189–193, 2008.

BALAN, D. S.; MONTEIRO, R. T. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2 – 3, p. 141–145, 2001.

BALDRIAN, P.; SNAJDR, J. Production of ligninolytic enzymes by litter-decomposing fungi and their ability to decolorize synthetic dyes. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, p. 1023-1029, 2006.

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BANKAR, B. S.; BULE, V. M.; SINGHAL, R. S.; ANANTHANARAYAN, L. Glucose oxidase — An overview. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 4, p. 489–501, 2009.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S.; MARTIN, E. S. **Sinditêxtil SP. guia técnico ambiental da indústria têxtil - série P+L**, São Paulo, 99p, 2009.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 179p, 2000.

BOHMER, U.; KIRSTEN, C.; BLEY, T.; NOACK, M. White-rot fungi combined with lignite granules and lignitic xylite to decolorize textile industry wastewater. **Engineering in Life Sciences**, v. 10, n. 1, p. 26-30, 2010.

BOLETIM. **Corantes e Meio Ambiente-guia para usuário**. Química Têxtil. São Paulo. v.18, p.18-22, 1995.

BOLZON, L.B. **N₂b₂O₅ como fotocatalizador para a degradação de índigo carmina**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 72p, 2007.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução a Engenharia Ambiental**, São Paulo: Prentice Hall, 305p, 2002.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL, 2008. Resolução 397 de 3 de abril de 2008.

CAMPOS, R.; KANDELBAUER, A.; ROBRA, K. H.; CAVACO-PAULO, A.; GUBITZ, G. M. Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*. *J. Biotechnol. Journal of Biotechnology*, v. 89, n. 2 - 3, p. 131–139, 2001.

COULIBALY, L.; GOURENE, G.; AGATHOS, S. N. Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters. **African Journal of Biotechnology**, v. 2 (12), p. 620-630, 2003.

COUTO, R. S. Dye removal by immobilised fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 3, p. 227–235, 2009.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J.B. Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology, **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

EDWARDS, J.C. **Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater**. Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering) - Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, 56p, 2000.

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e bitemologia**. Caxias do Sul: EDUCS, P. 510, 2004.

FACÓ, A. M. **Tratamento de percolado de aterro sanitário através de processo biológico com fungos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 113 p, 2002.

FERNANDES, A.; MARAO, A.; MAGRINHO, M.; GONÇALVES, I. Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 3, p. 287 – 296, 2004.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. **Removal** of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment international**, v. 30, n 7, p. 953 - 971, 2004.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 82, n. 2, p. 139-145, 2002.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. **Advances in environmental research**, v. 7, p. 239-247, 2002.

GIANFREDA, L.; RAO, M. A. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 25, p. 339-354, 2004.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 149 p., 2009.

GRIFFIN, D. H. **Fungal physiology**. 2nd ed. New York: Wiley-Liss, 458p, 1994.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova, v. 23, n. 1, p.71-78, 2000.

HAI, F.I.; YAMAMOTO, K.; NAKAJIMA, F.; FUKUSHI, K. Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor – biosorption/PAC adsorption and biodegradation. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 395-403, 2008.

HUNGER, K. Industrial Dyes. **Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim: Wiley – VCH, 2003.

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.

JIN, X. C.; LIU, G. Q.; XU, Z. H.; TAO, W. Y. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 74, n. 1, p. 239-243, 2007.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Teses (Mestrado Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 107p, 2004.

KAO, C.M.; CHOU, M.S.; FANG, W.L.; LIU, B.W.; HUANG, B.R. Regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan. **Chemosphere**, v. 44, p. 1055-1063, 2001.

KARIMINIAAE-HAMEDAANI, H. R.; Sakurai A.; SAKAKIBARA, M. Decolorization of synthetic dyes by a new manganese peroxidase producing white rot fungus. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 2, p. 157–162, 2007.

KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. **Environment International**, v. 35, n. 1, p. 127 - 141, 2009.

KAVANAGH, K. **Fungi: Biology and Applications**. Ireland: Wiley, 293p., 2005.

KHELIFI, E., AYED, L., BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., HAMDI, M. Effect of nitrogen and carbon sources on Indigo and Congo red decolourization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C, **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, 30, p. 1056 - 1062, 2009.

KILIÇ, N. K.; NIELSON, J. L.; YUCE M.; DONMEZ, G. Characterization of a simple bacterial consortium for effective treatment of wastewaters with reactive dyes and Cr(VI). **Chemosphere**, v. 67, n. 4, p. 826-83, 2007.

KIRBY, N.; MULLAN, G. M.; MARCHANT, R. Descolourisation of an artificial textile effluent by *Phanerochaete chrysosporium*. **Biotechnology Letters**, v. 17, n. 7, p. 761 – 764, 1995.

KON, A., COAN, D. C. **Transformações da indústria têxtil brasileira: a transição para a modernização**. Revista de Economia Mackenzie, n. 3, p. 11–34, 2005.

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

LEÃO, M. M. D. *et al.* **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas: 1ª edição**, Belo Horizonte: Segrad Editora e Gráfica, 2002.

LEATHAM, G.F.; KIRK, T.K. Regulation of ligninolytic activity by nutrient nitrogen in white-rot basidiomycetes. **FEMS Microbiology Letters**, v. 16, n. 1, p. 65–67, 1983.

LI, S. C., KANE, P. M. The yeast lysosome-like vacuole: Endpoint and crossroads dos vacuolos. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research**, v. 1793, n. 4, p. 650-663, 2009.

LIMA, L. P. C. **Elementos de microbiologia: Tecnologia das Fermentações**. Edgard Blücher: São Paulo, v. 1, p.1-18, 1975.

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, 2001.

MALIYEKKAL, S. M.; RENE, E. R.; PHILIP, L.; SWAMINATHAN, T. Performance of BTX degraders under substrate versatility conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 201–211, 2004.

MARZZOCO, A., TORRES, B.B. **Bioquímica básica**. 2º ed. Rio de Janeiro, Ganabara Koogan, 360p, 1999.

MAURYA, S, N.; MITTAL, A, K.; CORNEB, P.; ROTHER, E. Biosorption of dyes using dead macro fungi:Effect of dye structure, ionic strength and pH. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 512-521, 2006.

MOHAN, S.V.; ROA, C.N.; PRASAD, K.K.; KARTHIKEYAN, J. Treatment of stimulated reactive yellow 22 (Azo) dye effluent using Spirogyra species. **Waste Management**, v. 22, n. 6, p. 575–582, 2002.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 369 - 373, 2000.

MORE, T. T., YAN, S., TYAGI, R. D., SURAMPALLI, R.Y. Potential use of filamentous fungi for wastewater sludge treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7691 – 7700, 2010.

NOVOTNY, C.; DIAS, N.; KAPANEN, A.; MALACHOVA, K.; VANDROVCOVA, M.; ITAVAARA M. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1436–1442, 2006.

OZER, A.; AKKAYA, G.; TURABIK, M. Biosorption of acid red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1-3, p. 119-127, 2005.

PAMBOUKIAN, C. R. D. **Influência das condições de preparo do inóculo na morfologia do micro-organismo e na síntese de glicoamilase por *Aspergillus Awamori***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Departamento de Engenharia Química), Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 189p, 1997.

PAPAGIANNI, M. Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: biochemical aspects, membrane transport and modeling. **Biotechnology Advances**, v. 25, n.1, p. 244-263, 2007.

PEREIRA, M. A.; ALVES, A. A.; AZEREDO, J.; MOTA, M. AND OLIVEIRA, R. Influence of Físico-chemical Properties of Porous Microcarriers on the Adhesion of a Anaerobic Consortium. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 24, p. 181-186, 2000.

PORTO, L. C. **Ecotêxtil, informativo eletrônico sobre gerenciamento ambiental na indústria têxtil**, 2001.

PRIGIONE, V.; TIGINIA, V.; PEZZELLAB, C.; ANASTASIA, A.; SANNIAB, G.; VARESEA G. C. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption, **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2911–2920, 2008.

QUINTERO, L.; CARDONA, S. Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín, **Dyna**, n. 162, p. 371 – 386, 2009.

RAMALHO, P. A. **Degradation of dyes with microorganisms: studies with ascomycete yeasts.** Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Portugal, 100p, 2005.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, K.; SILVA, K. M.; MARINHO, G.M.; LIMAPAULO.; WANDERLEY, C. R.; MARINHO, G. Dye removal by use of *Aspergillus niger* AN 400 in a sequential batch reactor. **Química Nova**, v.34, n.7, São Paulo, 2011.

RODRIGUES, K. A. **Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil, área de concentração em hidráulica e Saneamento) - Escola de engenharia de são Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

ROSALEN, L.A.; MONTEIRO, R.T.R.; DELLAMATRICE, P.M.; KAMIDA, H.M.; Biodegradação de efluente têxtil e novos corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Química Têxtil**, 2004.

SALGADO, B. C. B. **Descoloração de efluentes têxteis via processos oxidativos avançados fenton e fotoassistidos.** Tese (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental), Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental, Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, 157p, 2009.

SANGHI, R., DIXIT, A.; GUHA, S. Sequential batch culture studies for the decolorization of reactive dye by *Coriolus versicolor*. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 396 - 400, 2006.

SANTAELLA, S. T. et al. **Remoção de fenol em reatores biológicos com fungos (RBF) utilizando meio suporte e água residuária sintética.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande-MT. 2005.

SANTIAGO JÚNIOR, A. F. **Oxidação úmida de fenóis com catalisadores de ferro suportado em argilominerais em reator de leito de lama (*slurry*)**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2010.

SANTOS, V.L., LINARDI, V.R. Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents - identification and degradation potential. **Process. Biochem**, v.39, nº. 8, p. 1001– 1006, 2004.

SILVA FILHO, H. A. **Remoção de corante têxtil em reator biológico com fungos**. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Gestão em Tecnologia Ambiental) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará (CEFET CE). Fortaleza 2006.

SING, H. **Mycoremediation: Fungal Bioremediation**. Canada: Wiley, 617p., 2006.

SIQUEIRA, J.P; BARBOSA, B. C.; OLIVEIRA, P. C.; JÚNIOR, F. W. A.; RODRIGUES, K. A. **Biodegradação de água residuária sintética contaminada com btx por *Aspergillus Níger* AN 400**. In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, Belém- PA, 2009.

SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 114p, 2002.

SPIER, M. R. **Produção de enzimas amilolíticas fúngicas α -amilase e amiloglucosidase por fermentação no estado sólido**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SWAMY, J.; RAMSAY, J.A. Effects of glucose and NH_4^+ concentrations on sequential dye decoloration by *Trametes versicolor*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 25, n. 3 - 5, p. 278 - 284, 1999.

VAULONT, S.; VASSEUR, M.; KAHAN, A. Glucose regulation of gene transcription. *Science*, v. 270, p. 484 – 487, 2000.

VIANA, F. L. E.; ROCHA, R. E. V.; NUNES, F. R. M. **A indústria têxtil na região Nordeste: gargalos, potencialidades e desafios**. Associação Brasileira de Engenharia de Produção, v. 8, n. 3, 2008.

WANG, B. E., HU, Y. Y. Bioaccumulation versus adsorption of reactive dye by immobilized growing *Aspergillus fumigatus* beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 1-7, 2008.

WANG, R. C.; FAN, K. S.; CHANG, J. S. Removal of Acid Dye by ZnFe₂O₄/TiO₂-Immobilized Granular Activated Carbon under Visible Light Irradiation in a Recycle Liquid–Solid Fluidized. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, n.5, p. 533 - 540, 2009.

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

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan. Equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 30, p. 1-10, 2003.

YANG, Q.; LI, C.; LI, H.; LI, Y.; YU, N. Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 3, p. 280-288, 2009.

YESILADA, O.; ASMA, D.; CING, S. Decolorization of textile dyes by fungal pellets. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 6, 31, p. 933-938, 2003.

ZANONI, M. V.; CARNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis**. Ciência Hoje, v. 29, p. 61 – 65, 2001.

ZEE, F. P. van der. **Anaerobic azo dye reduction**. Tese de Doutorado, 142 p., Wageningen, Holanda: Wageningen University Research Center, 2002.

ZNAD, H., MARKOS, J., BALES, V. Production of gluconic acid from glucose by *Aspergillus niger*: growth and non-growth conditions. **Process Biochemistry**, v.39, n. 11, p. 1341-1345, 2004.