

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

ALYCE HÉLIDA BASTOS DE SOUSA

DEGRADAÇÃO DE CORANTES ÍNDIGOS EM EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO
POR BIOMASSA IMOBILIZADA DE *Aspergillus niger* AN 400 USANDO REATOR
EM BATELADAS SEQUENCIAIS

FORTALEZA

2015

ALYCE HÉLIDA BASTOS DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES ÍNDIGOS EM EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO
POR BIOMASSA IMOBILIZADA DE *Aspergillus niger* AN 400 USANDO REATOR
EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

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

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

FORTALEZA

2015

ALYCE HÉLIDA BASTOS DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES ÍNDIGOS EM EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO
POR BIOMASSA IMOBILIZADA DE *Aspergillus niger* AN 400 USANDO REATOR
EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

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

Aprovada em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa (Orientadora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE.

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE.

Profª. Dra. Tecia Vieira Carvalho
Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC).

A Deus.

Aos meus pais, Francy e Hugo.

A minha irmã, Alyne.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela honra de concluir mais uma fase na minha vida e pela força que nEle encontrei para suportar os momentos difíceis.

Aos meus pais, Francy e Hugo, por todo amor, incentivo e apoio em todos os momentos de minha vida.

A minha irmã e amiga, Alyne Hedla, por todas as ajudas possíveis.

À Profa. Dra. Kelly Rodrigues, pela orientação e por acreditar no meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA), nas pessoas da profa. Dra. Glória Marinho; prof. Dr. Adeildo Cabral, prof. Dr. Rinaldo Araújo e da servidora administrativa Cledina Cavalcante, pelo apoio e conforto nos momentos difíceis.

Ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) pela infraestrutura concedida e apoio auxílio financeiro por meio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)/Edital Universal-2012 que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa, como também aos colegas de bancada, que me auxiliaram na execução dos experimentos.

Aos meus amigos de Mestrado: Carol, Luiz Carlos, Nayana, Tícia, Doris, Fábria e Renata pelo apoio e momentos compartilhados.

As minhas amigas que, embora distantes fisicamente, torceram por mim: Tailena, Thamara, Rinelle e Marylia.

Aos professores participantes da banca examinadora pelas contribuições para a melhoria na qualidade do trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro com a concessão da bolsa de mestrado, bem como pelo auxílio financeiro para participação em eventos científicos para divulgação desta pesquisa por meio dos recursos do PGTGA.

*“Tudo é possível ao que crê.”
(Mateus 9:23).*

RESUMO

No presente trabalho foi avaliada a capacidade de degradação de corantes índigos presentes em efluente têxtil sintético, por *Aspergillus niger* AN 400 em reator em bateladas sequenciais. O reator recebeu a biomassa fúngica imobilizada em espuma de poliuretano, como inóculo contendo 2×10^6 esporos.mL⁻¹. O reator foi operado durante 220 dias, em tempos reacionais de 168 horas e 48 horas, adicionando-se glicose (1 g.L⁻¹) ao meio, como cossubstrato. O experimento foi dividido em duas etapas: Etapa I, com índigo *blue* industrial *constituída* da Fase I (adição macronutrientes) e Fase II (ausência de macronutrientes), com operação do reator em ciclos operacionais de 168 horas, totalizando 10 ciclos; a Etapa II, com adição de 100 mg.L⁻¹ de índigo carmim, mantendo-se a condição nutricional sem os macronutrientes e com o reator operado em tempo reacional de 48 horas, perfazendo 19 ciclos. As variáveis analisadas foram: concentração de corante, demanda química de oxigênio, potencial hidrogeniônico, amônia, nitrito e nitrato. Nas Fases I e II da Etapa I, a remoção média de corante foi de 78,52% e 95,89%, respectivamente. Na Etapa II, a remoção média de corante foi de 84,46%, apresentando um efluente final bem clarificado. Em relação à remoção de matéria orgânica, a remoção média foi de 68,82% e 34,45%, respectivamente, nas Fases I e II da Etapa I e de 20,95% na Etapa II, indicando presença de subprodutos da degradação dos corantes. Em relação aos compostos nitrogenados, as remoções médias de amônia, nas Fases I e II da Etapa I e Etapa II foram de 87,13%, 36,56% e 55,08%, a partir de concentrações médias afluentes de 984,82 mg.L⁻¹, 52,74 mg.L⁻¹ e 63,65 mg.L⁻¹, respectivamente. Assim como para a amônia, os maiores percentuais de remoção de nitrato, foram de 95,23% na Fase II e 98,44% na Etapa II, na qual houve supressão dos macronutrientes. Nas Fases I e II da Etapa I e na Etapa II, as remoções médias foram de 11,83%, 73,28% e 42,84%, respectivamente. Os testes de adsorção dos corantes na espuma de poliuretano revelaram que a maior parte da remoção de corante não ocorreu por adsorção no material suporte, caracterizando que possivelmente a via biológica foi o mecanismo principal de descoloração. Os fungos predominaram no meio ao longo de toda a operação do reator, registrando-se 7×10^5 UFC/mL na melhor condição operacional (Etapa I). Assim, o tratamento biológico com o *Aspergillus niger* AN 400 para tratar efluente têxtil sintético, nas condições estudadas demonstrou ser viável, proporcionando remoção de cor do efluente, ainda que seja necessária otimização do processo buscando maior remoção de subprodutos.

Palavras-chave: Bateladas sequenciais, Ciclos operacionais, Corantes, Degradação, Fungos.

ABSTRACT

In the present study was evaluated the degradation capacity of indigo dyes present in synthetic textile effluent by *Aspergillus niger* AN 400 in sequencing batch reactor. The reactor received fungal biomass immobilized in polyurethane foam as inoculum containing 2×10^6 spores mL⁻¹. The reactor was operated for 220 days, with reaction times of 168 and 48 hours, adding glucose (1 g.L⁻¹) at the middle, as cosubstrato. The experiment was divided into two steps: Stage I, industrial indigo blue consisting of Phase I (macronutrients addition) and Phase II (lack of nutrients), with reactor operation at cycles of 168 operating hours, totaling cycles 10. The Stage II, with the addition of 100 mg L⁻¹ of indigo carmine, maintaining the nutritional macronutrients condition without and with the reactor operated at reaction time of 48 hours, totaling 19 cycles. The Variables: dye concentration, chemical oxygen demand, hydrogenionic potential, ammonia, nitrite and nitrate were evaluated. In Phases I and II Stage I, the average stain removal was 78,52% and 95,89%, respectively. In Stage II, the average removal dye was 84,46%, with a final effluent clear. With regard to removal of organic matter, the average removal was 68,82% and 34,45%, respectively in Phases I and II Stage I, and 20,95% in Step II, indicating the presence of dye degradation byproducts. In relation to the nitrogenous compounds, the average removal of ammonia, in Phases I and II Stage I and Stage II, were respectively: 87,13%, 36,56% and 55,08% from average concentrations tributaries of 984,82; 52,74 and 63,65 mg.L⁻¹, respectively. As for ammonia, the highest percentages of removal of nitrate, were 95.23 % in Phase II and 98.44 % in Phase II (which occurred suppression macronutrients). In Phases I, II and Stage II the average removal was 11,83%, 73,28% and 42,84 %, respectively. The adsorption tests the dyes in polyurethane foam revealed that most of the dye was not removed by adsorption on the support material, possibly characterizing the biological pathway is the main mechanism of discoloration. The predominant fungi in the middle along the entire operation of the reactor, registering 7×10^5 UFC/mL in the best operating condition (Stage 1). Thus, biological treatment with *Aspergillus niger* AN 400 to treat synthetic textile effluent is a viable alternative treatment providing good color removal efficiency, although it is necessary optimization process seeking greater removal of by-products.

Keywords: Sequencing batch, Cycle times, Dyes, Degradation, Fungi.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação das fibras têxteis.....	18
Figura 2 - Fórmula estrutural do corante índigo carmim.....	24
Figura 3- Reação redox do corante índigo.....	26
Figura 4 – Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo do período experimental com reator biológico em bateladas sequenciais.....	40
Figura 5 – Imagem microscópica da espécie fúngica <i>Aspergillus niger</i>	44
Figura 6 – Distribuição das EPU em redes de polietileno no RBS.....	45
Figura 7 - Reator aeróbio em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada.....	46
Figura 8- Teste de adsorção do corante na EPU utilizadas como meio suporte.....	49
Figura 9 – Varredura do corante do índigo <i>blue</i> industrial utilizado na Etapa I.....	50
Figura 10 – Varredura do corante índigo carmim utilizado na Etapa II.....	50
Figura 11 - Variação da concentração de corante no RBS, durante a Etapa I: (a) Fase I- presença de macronutrientes e (b) Fase II - ausência de macronutrientes.....	53
Figura 12 - Percentuais de remoção de corante durante os experimentos das Fases I e II da Etapa I.....	54
Figura 13 - Variação da concentração de corante no RBS durante a Etapa II.....	55
Figura 14 - Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Fase II.....	56
Figura 15- Variação da cor do efluente após o tratamento biológico com <i>A. niger</i> AN 400 em reator de bateladas sequenciais com tempo reacional de 48 horas.....	57
Figura 16- Variação do pH na saída do reator durante a Etapa I, nas Fases I (a) presença de macronutrientes e II (b) ausência de macronutrientes.....	58
Figura 17-Variação do pH no final dos ciclos reacionais do RBS durante a Fase II.....	61
Figura 18-Variação da concentração inicial e final de DQO total na Etapa I, nas Fases (a) I: presença de macronutrientes e (b) II: ausência de macronutrientes.....	62
Figura 19- Variação da concentração inicial e final de DQO solúvel na Etapa I, nas fases I; (a) presença de macronutrientes e II:(b) ausência de macronutrientes.....	62
Figura 20 - Variação da concentração inicial e final de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Etapa II.....	63

Figura 21- Varredura do índigo <i>blue</i> no afluente e efluente no 5º ciclo da Fase II, referente à Etapa I.....	65
Figura 22- Varredura do índigo carmim no afluente e efluente no 17º ciclo referente à Etapa II.....	66
Figura 23- Variação da concentração inicial e final de amônia na Etapa I, nas Fases I (a) presença de macronutrientes e Fase II (b) ausência de macronutrientes.....	67
Figura 24 - Variação da concentração de amônia no RBS durante a Etapa II - com ciclos operacionais de 48 h.....	68
Figura 25- Variação da concentração inicial e final de nitrito na Etapa I, nas Fases (a) I: presença de macronutrientes e (b) II: ausência de macronutrientes.....	69
Figura 26 - Variação da concentração de nitrito no RBS durante a Etapa II.....	69
Figura 27- Variação da concentração de nitrato no início e final dos ciclos operacionais da Etapa I, nas Fases (a) I: presença de macronutrientes e (b) II: ausência de macronutrientes.....	71
Figura 28- Variação da concentração de nitrato no RBS durante a Etapa II.....	71
Figura 29- Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBS durante os experimentos da Etapa I, (a) Fase I e (b) Fase II.....	72
Figura 30- Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBS durante os experimentos da Etapa II.....	73
Figura 31- Placas contendo colônias de fungos em crescimento a partir das amostras do biofilme, retiradas no final das Etapas I e II.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Água consumida no processamento têxtil (m ³ / tonelada de produto).....	16
Tabela 2 – Características dos corantes utilizados no processo de tingimento.....	23
Tabela 3 - Propriedades do corante índigo carmim.....	24
Tabela 4- Propriedades do corante índigo <i>blue</i>	27
Tabela 5- Padrões de lançamentos de efluentes de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011.....	31
Tabela 6 - Padrões de lançamento de efluentes de acordo com as Portarias da SEMACE nº 154/2002 e nº 111/2011.....	31
Tabela 7 – Macronutrientes, suas fontes e funções no metabolismo fúngico.....	37
Tabela 8 – Micronutrientes, suas fontes e funções no metabolismo fúngico.....	38
Tabela 9 – Reagentes utilizados nos experimentos ao longo da pesquisa.....	41
Tabela 10- Composição da solução de Vishiniac adicionada na água residuária.....	43
Tabela 11 - Macronutrientes adicionados na composição da água residuária.....	43
Tabela 12 – Variáveis monitoradas durante o período experimental.....	47
Tabela 13 - Composição do meio Martin.....	48
Tabela 14- Composição do meio Nutriente-ágar.....	49
Tabela 15 - Concentrações médias e desvios padrões das amostras afluentes e efluentes nas Fases I e II da Etapa I.....	52
Tabela 16 - Concentrações médias e desvios padrões das amostras afluentes e efluentes na Etapa II.....	52
Tabela 17- Ensaio de adsorção do corante índigo <i>blue</i> no material suporte.....	59
Tabela 18 - Ensaio de adsorção do corante índigo carmim no material suporte.....	60
Tabela 19 – Contagem de micro-organismos ao final das Etapas I e II do RBS.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APHA	American Public Health Association
CAS	Catálogo da Sociedade de Corantes e Pigmentos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CI	Colour Index
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IC	Índigo carmim
IEMI	Instituto de Estudos e Marketing
LaC	Lacase
LiP	Lignina Peroxidase
MBP	Proteínas de Biomassa Microbiana
MiP	Manganês Peroxidase Independente
MnP	Manganês Peroxidase
pH	Potencial Hidrogeniônico
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
RPM	Rotações por minuto
SEMACE	Secretaria do Meio Ambiente do Ceará
TR	Tempo de reação
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
v/v	Volume/volume
λ	Comprimento de onda.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Indústria têxtil	15
2.1.2 <i>Cadeia têxtil</i>	16
2.1.3 <i>Fibras têxteis</i>	17
2.2 Corantes	19
2.2.1 <i>Classificação dos corantes</i>	20
2.2.2 <i>Corantes indigoides</i>	24
2.2.3 <i>Impactos ambientais dos corantes na etapa de tingimento</i>	27
2.2.4 <i>Impactos na saúde humana</i>	28
2.3 Legislação ambiental	30
2.4 Tratamento de efluentes têxteis	32
2.4.1 <i>Tratamento biológico de efluentes têxteis</i>	33
2.4.2 <i>Utilização dos fungos no processo da biorremediação</i>	35
3 MATERIAS E MÉTODOS	40
3.1 Reagentes	40
3.2 Água residuária sintética	42
3.3 Caracterização espectroscópica dos corante índigos	43
3.4 Micro-organismo e inoculação	44
3.5 Montagem e operação do reator.....	45
3.6 Monitoramento do reator em bateladas sequenciais	46
3.7 Análises microbiológicas	47
3.8 Ensaios de adsorção no material suporte	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Caracterização espectroscópica dos corante índigos.	50
4.2 Operação do reator em bateladas sequenciais	51
4.3 Contagem do número de colônias	75
5 CONCLUSÕES	78
REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente preocupação com o meio ambiente, as mudanças climáticas e as agressões aos ecossistemas propiciam a colocação da temática dos problemas ambientais como um dos principais assuntos do século XXI (CARDOSO, 2010).

O aumento da poluição ambiental proveniente de águas residuárias industriais é uma grande preocupação. Muitas indústrias, como a têxtil, a de papeis e plásticos usam corantes, a fim de colorir seus produtos, consumindo também volumes substanciais de água. A presença de pequenas quantidade de corantes é altamente visível e indesejável (HASHEMIAN *et al.*, 2015).

A estrutura aromática complexa dos corantes faz com que sejam resistentes para as atividades ambientais de degradação. As águas residuárias contaminadas com corantes constitui um sério problema de saúde para uma variedade de organismos, pois muitos deles são tóxicos, mutagênicos e até mesmo cancerígenos (SINGH *et al.*, 2014).

Na indústria têxtil a presença de cor no efluente está associada ao tipo de corante utilizado, oriundo das etapas de tingimento e lavagem dos fios. As tonalidades e tipos de tecidos variam de acordo com a moda nas diferentes estações do ano, agravando o problema de remoção dos mesmos, uma vez que cada corante possui um tipo de estrutura química e concentrações de aplicação distintas (ROYER *et al.*, 2008). Os problemas ambientais oriundos destes efluentes tornam-se ainda mais graves quando se observa a liberação de corantes não fixados ou não degradados nos processos convencionais de tratamento, o que representa elevado potencial de impacto ambiental relacionado à toxicidade e à interferência no processo de fotossíntese nos corpos de água (KUNZ *et al.*, 2002).

O maior consumo de água e, conseqüentemente, a maior geração de efluentes, estão nas etapas de lavagem, tingimento e acabamento. A carga de poluente presente neste efluente está diretamente relacionada com a fibra do tecido cru. Além dos corantes, pigmentos e produtos auxiliares, o efluente têxtil apresenta grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos, fazendo com que este se apresente toxicidade à vida aquática, pois diminuem o oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características físicas dos cursos d'água (MAGALHÃES, 2007).

As tecnologias físico-químicas para o tratamento de águas residuárias, incluindo os processos oxidativos avançados (ou seja, aplicação de ozônio, peróxido de hidrogênio e ultravioleta) são caras, nem sempre eficazes e, muitas vezes não reduzem a toxicidade do efluente (ANASTASI *et al.*, 2011). Em contrapartida, os tratamentos biológicos, tanto com

micro-organismos aeróbios como anaeróbios ou combinação de ambos, apresentam-se como processos que tratam os efluentes têxteis de modo eficiente, econômico e com menor geração de resíduos (BALAMURUGAN *et al.*, 2011).

Assim, é de fundamental importância a seleção de micro-organismos capazes de degradar, ou auxiliar no processo de tratamento de efluentes (GARCÍA-MONTAÑO *et al.*, 2006). Os fungos possuem a capacidade de mineralizar compostos recalcitrantes pela produção e excreção de enzimas extracelulares com alto poder oxidativo, possibilitando a biodegradação e a redução da toxicidade dos corantes (BEGSTEN-TORRALBA *et al.*, 2009).

Várias pesquisas tem sido desenvolvidas na área da micorremediação com utilização de fungos para degradar compostos recalcitrantes do meio, como relatado por Freitas *et al.* (2009), Anastasi *et al.* (2011), Sulak e Yatmaz (2012) e Nguyen *et al.* (2013). A espécie fúngica *Aspergillus niger*, por sua vez, é conhecida pelo seu potencial em descolorir muitos corantes industriais (ALI; MOHAMEDY, 2012).

Diante disto, o presente estudo teve como objetivo geral avaliar a degradação dos corantes índigo *blue* e carmim, em efluente têxtil sintético, simulando o efluente gerando na etapa de pós-tingimento, usando fungo *Aspergillus niger* AN 400 em reator em batidas sequenciais. Como objetivos específicos relatam-se: avaliar a remoção de corantes índigos e matéria orgânica em ciclos operacionais de 168 horas (durante duas fases nutricionais) e 48 horas (na ausência de macronutrientes) em reator biológico; verificar a eficiência de remoção de nitrogênio pelo sistema fúngico (em termos de amônia, nitrito e nitrato) e determinar os micro-organismos predominantes no reator via contagem do número de colônias bacterianas e fúngicas no biofilme, ao final das etapas estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria Têxtil

O Brasil é um dos maiores produtores têxteis e de confecção do mundo, sendo o quinto no segmento têxtil e o quarto no de confecção, além de ser o segundo maior produtor de *denim* e o terceiro na produção de malhas (ABIT, 2014).

A indústria têxtil e de confecção brasileira gera desenvolvimento, emprego e renda em praticamente todas as unidades da Federação, sendo responsável por mais de 10% dos postos de trabalho da indústria de transformação e representando 4,9% do PIB deste setor da economia do país (CNI, 2013).

Estudos apontam que existem, somente na área têxtil, cerca de 100.000 corantes comerciais disponíveis e a produção mundial de corantes é de aproximadamente 10.000 toneladas ao ano. No Brasil, são utilizados pela indústria têxtil, cerca de 20 toneladas por ano. (MEIER *et al.*, 2011)

Segundo o Instituto de Estudos e Marketing em 2010, a produção brasileira de têxteis foi de 11,6 quilos por habitante, medida pelo critério do IEMI, que adiciona o consumo interno de filamentos à produção de fios no ano, já a produção brasileira de manufaturas têxteis (fios, tecidos, malhas, etc) atingiu 161,7 mil toneladas em fevereiro de 2012, avanço mensal de 8,6% (IEMI, 2012).

A indústria como um todo representa 22% do consumo de água no Brasil. Como exemplo de consumo de água na indústria têxtil, são apresentadas as atividades de beneficiamento de produtos têxteis e seus requerimentos de água na Tabela 1, sendo os indicadores de água consumida por tonelada de produto fabricado levantados por meio de pesquisa realizada pelo Sinditêxtil-SP (Sindicato das Indústrias de Fiação e Tecelagem do Estado de São Paulo) em 47 empresas do Estado de São Paulo.

Tabela 1 - Água Consumida (m³/ tonelada de produto) no processamento têxtil.

Processo Produtivo	Intervalo m³/ tonelada de produto
Preparação e fiação de fibras têxteis	10-100
Tecelagem sem tinturaria	10 - 30
Tecelagem com tinturaria	20 - 300
Acabamento em fios, tecidos e artefatos têxteis	60 - 200

Fonte: Sinditêxtil/SP (2010).

A grande demanda de água resulta, inevitavelmente, em grandes volumes de efluentes contendo os mais diferentes compostos, de modo que se faz necessário que todas as empresas do setor têxtil e de confecção cumpram os parâmetros impostos para descarte dos mesmos, sendo que só podem ser lançados ao meio ambiente depois de um tratamento físico-químico e biológico, no que o tratamento desses efluentes e o controle ambiental não é só uma questão legislativa, como também uma ação de gestão de sustentabilidade e competitividade, a fim de otimizar ao máximo a água utilizada em seus processos (CNI, 2013).

2.1.2 Cadeia têxtil

Segundo Bastian (2009), as divisões das etapas no processo produtivo têxtil são: fiação, tecelagem e/ou malharia, beneficiamento, enobrecimento dos fios e tecidos e confecções. A primeira etapa é fiação, na qual consiste na obtenção do fio a partir das fibras têxteis que pode ser enviado para o beneficiamento ou diretamente para tecelagens e malharias. No beneficiamento, os fios são preparados para seu uso final ou não, envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, fios especiais, etc.) e tratamento especiais. A etapa seguinte é a tecelagem e/ou malharia, onde haverá a elaboração de tecido plano, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis. Segue-se, então, para a etapa de enobrecimento onde haverá a preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados. Por fim, a etapa de confecções onde nela o setor tem aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças.

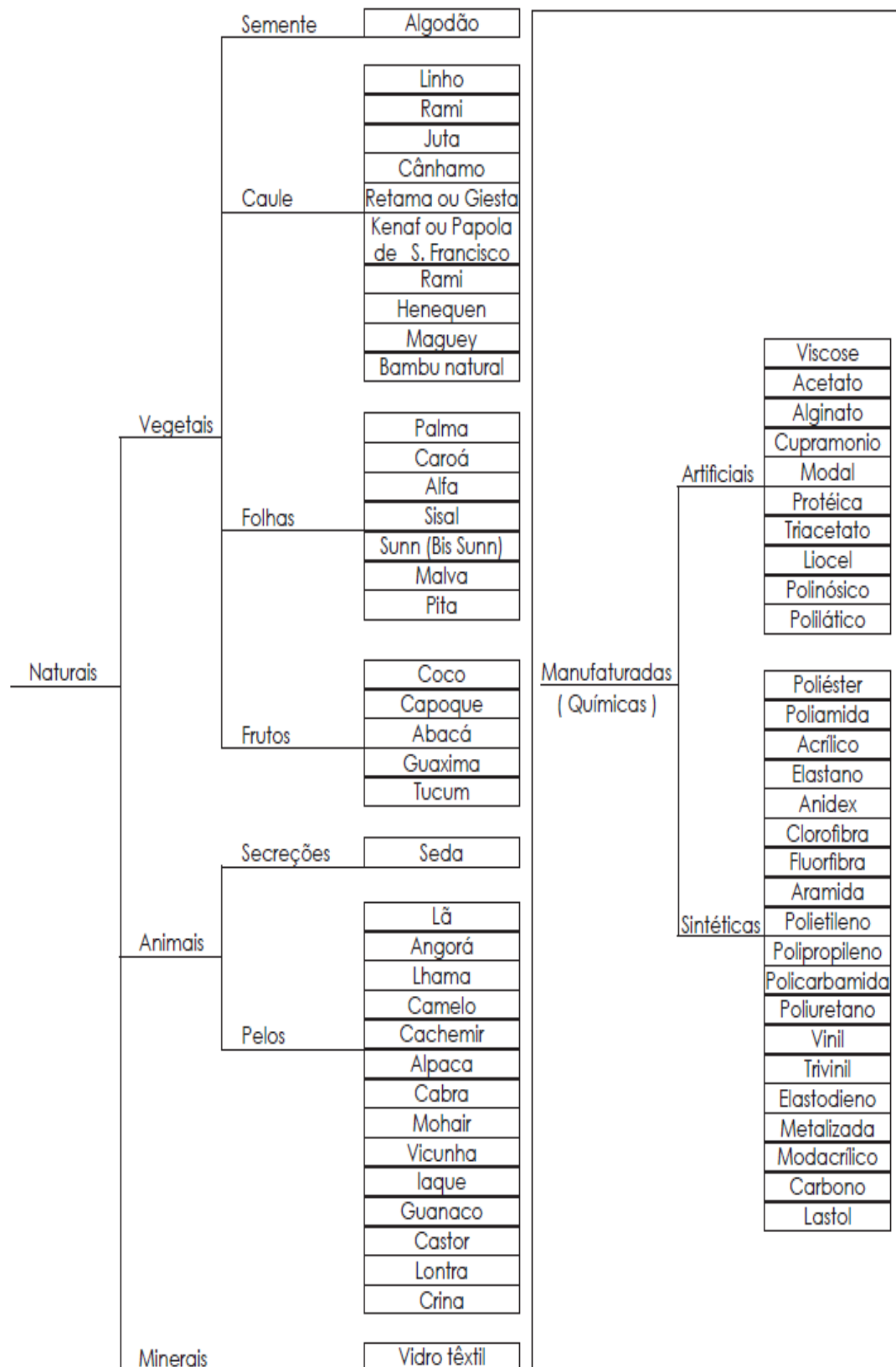
O processo de fiação ocorre na ausência de água, deste modo não há geração de efluentes líquidos, entretanto há a geração de emissões atmosféricas (materiais particulados) e

de resíduos sólidos (cascas, fibras, fios, cones, etc.). Nas etapas de beneficiamento e tecelagem geram emissões atmosféricas (gases de combustão, vapores de solventes e substâncias odoríferas), efluentes líquidos (banho residual, águas de lavagem) e resíduos sólidos (fibras, telas e embalagens). O processo de enobrecimento é a etapa mais importante e também de maior preocupação ambiental, já que é nesta etapa que são gerados efluentes de maior contaminação, como os resíduos do processo de tingimento (banho residual de tingimento e águas de lavagem) (CERVELIN, 2010).

2.1.3 Fibras têxteis

A cadeia produtiva pode ser inicialmente classificada em função das fibras têxteis utilizadas. De acordo com regulamento técnico do Mercosul sobre etiquetagem de produtos têxteis – Resolução Conmetro/MDIC n.2, de 06.05.2008 pode-se ser dividir dois grupos: Fibras Naturais e Fibras Manufaturadas ou fibras químicas, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Classificação das fibras têxteis.



Fonte: Sinditêxtil/SP (2009).

2.2 Corantes

Os corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir à fibra (substrato) uma determinada cor, sob condições pré-estabelecidas. Os corantes são caracterizados por dois agrupamentos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, estruturas aromáticas que absorvem luz visível e que fixam os corantes nas fibras (COSTA, 2008).

A cor sempre foi importante para os seres humanos. De acordo com registros arqueológicos, os primeiros seres humanos, na Índia e no Oriente Médio, desenvolveram métodos de morrer fibras e os usaram para decorar tecidos no vestuário, em casas, e cerimoniais. Tecidos coloridos foram encontrados em túmulos egípcios datados em 5000 anos de idade. Os corantes eram de origem animal, vegetal ou mineral, com pouco ou nenhum tratamento (GARFIELD, 2000). Sendo em, 1856, sintetizado o primeiro corante, pelo químico inglês, William Henry Perkin, a malva ou malveína obtida como produto da oxidação da anilina com o dicromato de potássio (WANKENNE, 2009).

Existem vários grupos cromóforos, no entanto o grupo mais representativo e largamente empregado, representando atualmente 60% dos corantes utilizados no mundo, pertence à família dos azocorantes, tendo por característica apresentarem um ou mais grupamentos ($-N=N-$) ligados aos sistemas aromáticos, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis. Outra molécula ligada ao grupo cromóforo é responsável pela fixação do corante à fibra (HASSEMER, 2006).

Os corantes são comercializados comumente sob as formas natural e sintética. A principal utilização dos corantes naturais ocorre em tingimento do tipo mordente, ou seja, esses corantes não liberam sua cor nas fibras, a menos que estejam na presença de certos metais. Assim, uma grande quantidade de sais minerais é necessária para se efetuar o tingimento e, conseqüentemente, íons metálicos são liberados durante as fases de lavagem (BASTIAN, 2009).

Os corantes são largamente utilizados na indústria têxtil, farmacêutica, cosmética e alimentícia, sendo que cerca de 50.000 toneladas de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo, dentre os quais os mais encontrados comercialmente os corantes tipo azo, antraquinonas e indigoides (TILI *et al.*, 2011).

Aproximadamente, 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo (MOHAMMADIAN *et al.*, 2010). Além disso, mais de 10 mil tipos de cores de corantes estão

disponíveis de acordo o *Colour Index - C.I.* (catálogo da Society of Dyers and Colourists), bem como a Associação Americana de Químicos e Coloristas têxteis (MOUSSAVI, 2009). Geralmente, mais de 100.000 corantes comerciais são produzidos a cada ano para aplicações industriais. A quantidade de corantes que é liberada no ecossistema chega de 2 a 50%, oriundos de efluentes industriais, devido à várias aplicações (MOHAMED *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, tem sido dada mais atenção ao lançamento de efluentes contendo corantes sintéticos (MIRANDA *et al.*, 2013), pois seu lançamento no meio ambiente é indesejável devido aos graves problemas ambientais associados aos corantes e seus subprodutos decorrentes da degradação (LANG *et al.*, 2013).

Os corantes sintéticos representam um importante grupo de compostos recalcitrantes, os quais têm uma ampla aplicação no processo de tingimento da indústria têxtil. Durante o processo de tingimento cerca de 10 a 15 % dos corantes são liberados nos efluentes (GOVINDWA; KABRA; KHANDARE, 2013). Pequenas quantidades desses compostos liberados no meio ambiente são facilmente perceptíveis e alguns deles ainda são tóxicos. Muitas pesquisas foram realizadas com o objetivo de descoloração desses corantes em efluentes por vários processos físicos, químicos e biológicos (MONTAZER *et al.*, 2008).

2.2.1 Classificação dos corantes

Existem várias maneiras para se classificar os corantes, podendo ser pela sua constituição química, aplicação, solidez em geral, tipo de excitação eletrônica, exposição à luz, entre outras. A classificação a baixo segue o padrão adotado pelo Colour Index, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists*, em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists* (BASTIAN *et al.*, 2009).

a) Corantes à tina (Vat dyes): com poucas exceções, são subdivididos em indigóides e antraquinônicos. Possuem como característica química, a presença de um grupo cetônico ($-C=O$) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução em solução alcalina/redutora e o produto obtido recebe o nome de leuco. O grupo cetônico toma a forma reduzida ($-C-OH$), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior. O corante Índigo se encaixa nesta classificação, por ser um indigoide.

b) Corantes reativos: Caracterizam-se por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela

cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose. Por isto, são denominados corantes reativos.

c) Corantes dispersos ou plastossolúveis: os corantes dispersos são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. São também empregados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.

d) Corantes diretos: são corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir materiais celulósicos, uma vez que são aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, no qual são aplicados cloreto ou sulfato de sódio em quantidade e intervalos de tempo apropriados.

e) Corantes ácidos: são corantes aniônicos, bastante solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são recomendados para algodão, uma vez que não possuem afinidade com fibras celulósicas, sendo, entretanto, largamente empregados para a poliamida. Possui uma ampla gama de coloração e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez.

Alguns corantes ácidos são metalizados e absolutamente indispensáveis para certas aplicações na indústria têxtil (alta solidez). A estabilidade desses complexos é tal que esses corantes permanecem estáveis durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja variações de pH e temperatura.

f) Corantes catiônicos (básicos modificados): são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido a presença de grupamento amino (NH_2). Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Fornecem cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez. Já os antigos corantes básicos (catiônicos não modificados), devido a sua pouca solidez (principalmente à luz), hoje em dia, possuem utilização têxtil bastante reduzida, tendo sofrido forte pressão do mercado quanto à segurança de seu manuseio, visto que grande parte dos mesmos utiliza a benzidina (CAS-92-87-5) como matéria-prima, produto reconhecidamente carcinogênico.

g) Corantes ao enxofre (sulfurosos): é uma classe de corantes que se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se a dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel por oxidação. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro.

h) Corantes naturais: São corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, são principalmente, do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre.

Na Tabela 2, estão apresentadas algumas características dos corantes relacionados à sua classificação, porcentagem de fixação, tipo de fibras e os poluentes associados no processo de tingimento.

Tabela 2 – Características dos corantes utilizados no processo de tingimento.

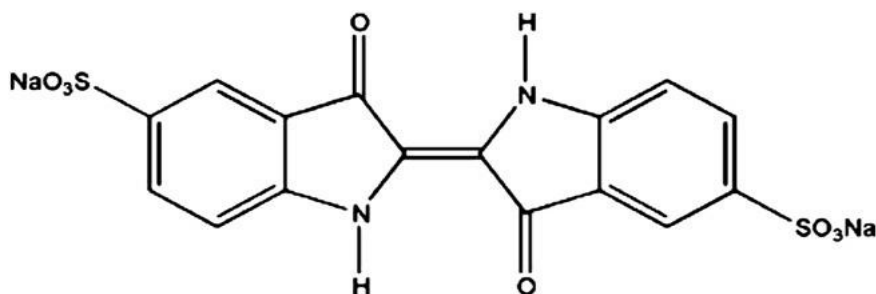
Classes dos Corantes	Descrição	Tipo de fibras	Fixação típica (%)
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e poliamida	80-93
Catiônicos ou Básicos	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido.	Acrílico e alguns tipos de poliéster	97-98
Diretos	Solúveis em água, compostos aniônicos. Podem ser aplicados na celulose sem mordente (ou metais como cromo e cobre)	Algodão, rayon e demais fibras celulósicas	70-95
Dispersos	Compostos não-iônicos, insolúveis em água	Poliéster, acetato e outras fibras sintéticas	80-90
Reativos	Compostos aniônicos, solúveis em água.	Lã, algodão, e outras fibras celulósicas	60-90
Sulforosos (ao enxofre)	Compostos orgânicos contendo enxofre e polissulfetos.	Algodão, e algumas fibras celulósicas	60-70
Cuba ou Tina	Corantes tipo redox. Insolúveis em água. Classe “mais nobre” dos corantes.	Algodão e outras fibras celulósicas	80-95

Fonte: Adaptado de Sinditêxtil/SP (2009).

2.2.2 Corantes indigoides

O corante índigo carmim, consiste em um sal dissódico, cuja fórmula química é $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ (Figura 2). Seu peso molecular é 466,36 g/mol tem um alto ponto de fusão (390 a 392°C) e baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que explica a existência de fortes ligações de hidrogênio intermolecular. Devido a essa baixa solubilidade, cerca de 15% a 30% do índigo utilizado é perdido durante o processo de tingimento sendo descarregados no efluente ou ficando principalmente adsorvido ao lodo gerado (PAPADOPOULOU *et al.*, 2013).

Figura 2 - Fórmula estrutural do corante índigo carmim.



Fonte: Secula *et al.* (2011).

Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades do corante índigo carmim.

Tabela 3 - Propriedades do corante índigo carmim.

Propriedades	
Nome usual	Azul indigotina
Nome químico	sal dissódico do ácido 5,5'-indigotino sulfonato
Classe	indigóide
Fórmula	$C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$
Massa Molar	466,34734
CAS N°.	860-22-0
Color Index (C.I.)	73015
Código Brasil	E-132

Absorção máxima	$\lambda_{\text{máximo}} = 610$
Absortividade (em água)	$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 498$
	Água 1,6
	Glicerina 1
Solubilidade (g.100 mL ⁻¹) a 25 °C	Propileno 0,1
	Etanol < 0,1
IDA (mg.Kg ⁻¹ peso corpóreo)	5,0
	FD&C Blue N ^o . 2,
Sinônimos	Food Blue N ^o .2
	Acid Blue 74

Fonte: Adaptado de Wankenne (2009).

O índigo carmim (IC) é um corante à cuba (tina) usado principalmente na indústria têxtil para o tingimento de fibras de poliéster e de denim. Estima-se que cerca de 30% dos corantes aplicados permanecem não fixadas e são descarregados no efluente (LAKSHMI *et al.*, 2009). Também é normalmente utilizado nas indústrias alimentícias e cosméticas, bem como para diagnóstico médico e indicador redox na química analítica sendo considerado como um corante altamente tóxico e cancerígeno, o qual pode conduzir ao surgimento de tumores no local de aplicação, causar irritação na pele e nos olhos, levando a danos permanentes nas córneas; ser prejudicial para o trato respiratório, se inalado; caso seja consumido, poderá irritar o trato gastrointestinal levando a náuseas, vômitos e diarreias, conduzindo até mesmo ao óbito. Porém, apesar disso, o índigo carmim foi aprovado para uso na indústria alimentícia, em muitos países, como corante de alimentos (HASHEMIAN *et al.*, 2015).

Seu uso no Brasil é regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Também tem uso controlado na União Europeia (BERDICK, 1982) e no Japão (THE JAPAN FOOD CHEMICAL RESEARCH FOUNDATION, 2015), desde a década de 1980.

A estrutura molecular do índigo carmim é ambientalmente prejudicial devido à presença de alguns grupos aromáticos tóxicos que podem ser formados em águas residuárias (BEN YOUNES; SAYADI, 2013).

O índigo blue (C₁₆H₁₀N₂O₂) é um dos mais antigos corantes conhecidos. Atualmente ele ocupa um lugar importante em tingimento têxtil (MEKSI *et al.*, 2012).

Tabela 4 - Propriedades do corante índigo *blue*.

Propriedades	
Nome usual	Índigo <i>blue</i>
Nome químico	, - bis (2,3 - diidro - 3 –oxoindolidieno)
Classe	indigoide
Fórmula	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂
Massa Molar	262,26
CAS N°.	482-89-3
<i>Color Index</i> (C.I.)	73000
Ponto de ebulição	390°C
Ponto de fusão	300°C
Sinônimo	<i>Vat Blue</i> N°.1

Fonte: Baseado de OECD SIDS (1994).

Cerca de 5 a 20% do corante índigo *blue* é perdido no processo de tingimento. Se essa perda for descartada diretamente no meio ambiente, poderá gerar sérios problemas nos processos biológicos aquáticos fundamentais (TREMILIOSI-FILHO; PASCHOAL, 2005).

Os processos físicos ou químicos mostraram ser ineficazes para a degradação ou remoção de índigo blue (MONTAZER, 2008), pois estes corantes apresentam uma estrutura molecular complexa, tornando-os quimicamente mais estáveis (ALMEIDA *et al.*, 2014).

2.2.3 Impactos ambientais dos corantes na etapa de tingimento

Os problemas ambientais do tingimento de tecidos surgiram depois da industrialização, quando corantes naturais tradicionais foram substituídos por corantes sintéticos (GARFIELD, 2000). Uma vez que os corantes sintéticos são concebidos para resistir a produtos químicos, e, assim, melhorar a qualidade do produto, eles também são persistentes no meio ambiente (RYBERG, 2009).

A presença de pequenas quantidades de corante (menos de 1 mg.L⁻¹ em alguns compostos), embora não contribua consideravelmente para o aumento da carga orgânica do efluente, pode alterar significativamente a cor, transparência e solubilidade dos gases na água residual (KARP *et al.*, 2007).

Alguns corantes podem ser transformados em compostos cancerígenos no ambiente. A liberação de águas residuais não tratadas, provenientes da indústria de tingimento é uma ameaça para o ambiente, pois a maioria dos corantes usados na indústria têxtil é persistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Além disso, o lançamento desses efluentes com cor em cursos d'água, além de ocasionar poluição visual, afeta a penetração da luz solar nos mesmos, o que por sua vez diminui o nível de atividade fotossintética e, posteriormente, o nível de oxigênio dissolvido, podendo ocasionar a morte da vida aquática presente (KARP *et al.*, 2007; RYBERG, 2009).

Outro problema causado comumente pelos corantes é em relação a sua toxicidade a certas formas de vida aquáticas, devido à presença de metais substituintes e cloretos; alguns são carcinogênicos e mutagênicos, além de interferir em certos procedimentos operacionais de tratamento de água, como a desinfecção com ultravioleta (CUNICO *et al.*, 2009).

Os corantes presentes em efluentes têxteis ainda podem aumentar a disponibilidade de nutrientes na coluna de água e levar à eutrofização, processo que, em fontes de água, como rios ou mar, podem progressivamente resultar na deficiência de oxigênio, crescimento excessivo de algas e a morte da vida aquática (ROYER, 2008).

Além disso, subprodutos da degradação dos corantes podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos e os efluentes têxteis podem possuir metais pesados acima do permitido pela legislação, o que também afeta a vida aquática (CATANHO *et al.*, 2006).

Desta forma, o caráter poluente de corantes é um problema ecológico, especialmente no que tange aos corantes dispersos, pois são substâncias solúveis em gordura e podem ser acumulados em peixes e outros organismos aquáticos (ZOLLINGER, 2007). Uma vez que a maioria dos corantes é resistente à biodegradação, uma das técnicas convencionais mais comuns usadas são os tratamentos físicos-químicos (OSUGI *et al.*, 2009).

2.2.4 Impactos na saúde humana

Em 1974, a Associação Ecológica e Toxicológica de Corantes e Pigmentos Orgânicos da Indústria de Transformação (ETAD), uma associação de fabricantes de corante, foi formada para representar os interesses da indústria. A ETAD é uma organização internacional com empresas associadas em 16 países e comitês operacionais em diferentes

partes do mundo. O seu objetivo é minimizar possíveis efeitos negativos sobre a saúde e ao ambiente decorrente da fabricação e uso de corantes orgânicos sintéticos, e para garantir que as informações precisas sobre os produtos de tintura sejam fornecidas para os compradores (ETAD, 2013).

Segundo os ensaios realizados pela ETAD mais de 90% dos 4.000 corantes normalmente utilizados em processos industriais mostram algum grau de toxicidade (GOLKA, *et al.*, 2004; ANDRADE *et al.*, 2011)

Os corantes azoicos constituem a maior classe química de corantes têxteis sintéticos, devido à sua versatilidade, baixo preço e facilidade de produção. Estes corantes podem, no entanto, constituir um risco para a saúde humana, devido à formação de aminas aromáticas mutagênicas e carcinogênicas (AHLSTRÖM, 2007). Devido à sua natureza cancerígena é necessário seu tratamento antes do descarte no meio ambiente, geralmente, para uma maior degradação dessas substâncias, fazem-se necessárias condições aeróbias (SINGH *et al.*, 2014).

Alguns corantes, em contato com tecidos e órgãos dos animais, podem ser metabolizados e transformados em compostos cancerígenos (SILVA, 2007). Portanto, mais estudos devem ser realizados para determinar as vias de degradação de corantes e propriedades metabólicas / tóxicas dos seus produtos de degradação (RYBERG, 2009).

O lançamento de águas residuárias sem tratamento prévio altera as características organolépticas e visuais nos corpos hídricos, dificultando sua utilização para o consumo humano ou em outros usos, uma vez que modifica a coloração do corpo hídrico e diminui a transparência da água (ALMEIDA *et al.*, 2009).

Os corantes presentes em efluentes têxteis, indiretamente, entram na cadeia alimentar humana. Sabe-se que esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos na biota terrestre e aquática, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno (ROYER, 2008). E ainda, muitos estudos indicam que esses compostos são potencialmente tóxicos à saúde humana podendo provocar dermatites, alergias, rinites, alterações carcinogênicas e mutagênicas (OBÓN *et al.*, 2005).

2.3 Legislação ambiental

Os efluentes das indústrias têxteis, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em corpos receptores, são capazes de contaminar mananciais e bacias de grande importância regional, o que leva as empresas a se preocuparem em adequar seus sistemas de esgotamento à legislação vigente (IMMICH, 2006). A presença de um miligrama de corante por litro de água é capaz de colorir em parte, um manancial (ALMEIDA *et al.*, 2009).

A Associação Oeko-Tex, um grupo de mais de 15 institutos de investigação e de ensaios têxteis de renome por toda a Europa e Japão, com representações e pontos de contato em mais de 60 países por todo o mundo, listou alguns corantes cancerígenos e alergênicos, cuja utilização é proibida em roupas de certificados e marcados com o selo Oeko-Tex (OEKO-TEX, 2013).

No Brasil, a Resolução Federal CONAMA nº 357 de 17 de Março de 2005 (alterada pelas Resoluções 410/2009 e 430/2011) dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Os padrões de lançamento de qualquer fonte poluidora estão descritas na Tabela 5. Porém, a legislação não faz referência ao valor máximo de concentração de corante, apenas estabelece que o efluente deva estar visivelmente ausente de corantes artificiais, o que abre margem para que venham a ser descartados no meio efluente contendo corantes parcialmente mineralizados.

De acordo com Anastasi *et al.* (2011) quando acontece a degradação do corante primeiro a estrutura do cromóforo é rompida, causando a perda de cor, em seguida ocorre a degradação de produtos secundários, os quais podem ser mais tóxicos que o próprio corante. Assim, os autores sugerem bioensaios sobre os potenciais efeitos nocivos no meio aquático antes do seu descarte.

Portanto, após a remoção da coloração que ocorre com a conversão dos grupos cromóforos da molécula, deve-se assegurar a destruição dos sistemas aromáticos presentes na molécula, garantindo que produtos secundários mais tóxicos do que o composto original não estejam sendo formados (CORREIA *et al.*, 2013).

Tabela 5 - Padrões de lançamentos de efluentes de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011.

Parâmetros	Valores
pH	5-9
Temperatura	Inferior a 40° C
DBO ₅ , 20°C	120 mg/ L
Nitrogênio amoniacal total	20 mg/ L N

Fonte: Adaptado da Resolução nº 430 (2011).

Recentemente, em alguns estados da Federação como: Espírito Santo, Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo, tramitam projetos de lei a fim de proibir o lançamento de efluentes que contenham corantes em rios, lagos, represas e demais corpos de água doce, bem como, determina a classificação dos corantes como contaminantes ambientais e prevê multas para quem infringir tais normas.

No Ceará, existe legislação elaborada pelo órgão estadual do meio ambiente, a Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE, pela Portaria SEMACE nº 154 de 22 de Julho de 2002, estabelece padrões de lançamento para os efluentes das indústrias instaladas nos distritos industriais dotados de sistema público de esgoto provido de estação de tratamento para os efluentes industriais e de outras fontes de poluição hídrica, que se encontrem instaladas em áreas desprovidas de um sistema de esgotamento sanitário. As características desses efluentes e seus limites máximos aceitáveis podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6 - Padrões de lançamento de efluentes de acordo com as Portarias da SEMACE nº 154/2002 e nº 111/2011.

Parâmetros	Valores
pH	5-10
Temperatura	Inferior a 40° C
DBO ₅	60 mg/L sob condições controladas
Nitrogênio Amoniacal Total	20 mg/L N

Fonte Adaptado das Portarias SEMACE nº 154 (2002) e nº 111 (2011).

2.4 Tratamento de efluentes têxteis.

Entre os efluentes industriais, os oriundos da indústria têxtil, principalmente, da etapa de tingimento são as principais fontes de poluição das águas (BEN YOUNES, 2013). As indústrias têxteis consomem uma quantidade considerável de água em seus processos de fabricação. Considerando-se o volume e a composição de efluentes, as águas residuárias da indústria têxtil são avaliadas como as mais poluentes entre todos os setores industriais. (SENTHILKUMAR *et al.*, 2011). O tratamento dessas águas residuárias contaminadas por corantes é o mais desafiador (SINGH *et al.*, 2014).

Efluentes têxteis estão entre as atividades mais poluidoras devido às suas características tais como, alta concentração de substâncias oxidáveis, cor persistente, baixa biodegradabilidade, pH alto, elevada temperatura e presença de surfactantes. Efluentes contendo corantes podem obstruir a penetração da luz na água de lagos, rios ou lagoas, inibindo assim os processos biológicos fotossintéticos (GUTIÉRREZ-SEGURA *et al.*, 2009).

O aumento da poluição ambiental de efluentes industriais é uma preocupação importante. Muitas indústrias, como as indústrias têxteis, de papel e plásticos utilizam corantes, a fim de colorir seus produtos além de consumir volumes substanciais de água. A presença de pequenas quantidades de corantes é altamente visível e indesejável. Muitos dos corantes são também tóxicos e cancerígenos e até mesmo representam uma séria ameaça para a vida dos organismos (AL-GHOUTI *et al.*, 2003; HASHEMIAN; MIRSHAMSI 2012a; HASHEMIAN; SALIMI 2012b).

Portanto, existe uma necessidade para tratar efluentes contendo corantes tóxicos antes de serem descarregados nos cursos de água. Muitos métodos físico-químicos como coagulação e floculação (GUIBAL; ROUSSY, 2007), a ozonização (MUTHUKUMAR; SELVAKUMA, 2004) a membrana (SARY *et al.*, 2007), eletroquímica (GUPTA; JAINB; VARSHNEY, 2007; GOMES *et al.*, 2011), descoloração fúngica (CHULHWAN *et al.*, 2004), e adsorção (ALBADARIN *et al.*, 2012; NASUHA; HAMEED, 2011; FOO; HAMEED, 2011), são utilizados para o tratamento de corantes. Isto necessita de técnicas rentáveis e ambientalmente corretas para o tratamento de efluentes contendo corantes.

Os efluentes industriais, como os efluentes têxteis contendo corantes devem ser tratados antes da sua descarga no meio ambiente. Os corantes em águas residuárias têxteis é um dos mais difíceis para o tratamento (TANTAK; CHAUDHARI, 2006). Devido à sua

importância comercial, o impacto e a toxicidade dos corantes que são liberados no ambiente têm sido extensivamente estudados (FORGAS; CSERHATI; OROS 2004).

A natureza fortemente recalcitrante dos efluentes têxteis, devido à presença de corantes, propicia que métodos físico-químicos convencionais de tratamento, como coagulação/floculação e adsorção, não se mostrem eficazes quanto à remoção/degradação destes compostos em solução, havendo apenas transferência de fase dos poluentes (KUSIC; KOPRIVANAC; SRSAN, 2006).

A descoloração de efluentes têxteis industriais pode ocorrer por ozonização, floculação-filtração e alcalinização usando hirosulfito de cálcio, sendo esses métodos usados como pré-tratamentos ou empregado depois de depuração biológica. No entanto, esta prática origina poluição ambiental substancial e prejudica a saúde humana (BEN YOUNES *et al.*, 2012).

Por outro lado, a degradação microbiana é considerada como um dos métodos de baixo custo para remover corantes do meio ambiente (BEN YOUNES ; SAYADI , 2013), além de serem eficazes e ambientalmente segura (MOHANA *et al.*, 2007).

2.4.1 Tratamento biológico de efluentes têxteis

Nos últimos anos, tem aumentado o emprego de micro-organismos para degradar corantes em efluentes (ANASTASI *et al.*, 2011). A descoloração biológica do efluente tem sido atribuída aos processos de biodegradação e bioissorção (KAUSHIK; MALIK, 2009).

A biodegradação pode levar alterações relativamente pequenas na molécula original, como a substituição ou a modificação de um grupo funcional, ou a completa destruição da molécula, tendo como resultado a sua conversão final em CO_2 e sais inorgânicos, processo conhecido como mineralização (BURATINI, 2008). Sendo assim, a biodegradação é um meio de degradar e/ou inativar compostos poluentes, a fim de minimizar o grau de contaminação ou descontaminar locais degradados (IDRIS *et al.*, 2007).

Na biodegradação, utilizam-se enzimas que atacam e desfazem as ligações químicas mais importantes dos corantes – para que o corante possa ser utilizado como fonte alternativa de carbono (SINGH *et al.*, 2014). O processo de bioissorção é uma tecnologia promissora e em atual expansão o qual emprega como adsorvente materiais de origem

natural para provocar uma forte força de atração entre o corante e a parede celular do micro-organismo. A biomassa de algas, leveduras, fungos filamentosos e bactérias tem sido usado para remover corantes por bioadsorção (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010). A capacidade de um micro-organismo realizar esse processo é atribuída aos componentes heteropolissacarídeo e lipídios da parede celular, que contêm grupos funcionais diferentes, incluindo amino, carboxilo, hidroxilo, fosfato e outros grupos carregados. Os processos biossorbitivos, também podem ser utilizados na recuperação ou descarte ambientalmente correto de efluentes têxteis. Os principais atrativos da biossorção são a alta seletividade e eficiência, baixo custo relativo e bom desempenho de remoção (VITOR; CORSO, 2008).

Grande parte dos estudos de biorremediação utilizam bactérias pela facilidade que oferecem para estudar suas vias metabólicas e construções genéticas que permitam degradar determinados contaminantes, estes frequentemente associados a efluentes têxteis. Todavia, algumas limitações restringem o uso, principalmente, quando há condições de estresse ambiental (baixos teores de nutrientes, valores de pH baixos e altas concentrações de contaminantes). Além disso, as bactérias apresentam baixa eficiência na degradação de compostos solúveis em água, ou ligados ao solo, e seu sistema enzimático pode ser induzido somente na presença do contaminante. Sendo assim, níveis ainda indesejáveis do contaminante podem ser insuficientes para induzir a produção ou atividade das enzimas, diminuindo o processo de biodegradação (SALVI, 2011).

Neste aspecto, os fungos podem se sobressair como agentes de degradação, pois têm a capacidade de suportar possíveis choques na concentração de carga orgânica e hidráulica a eles submetidos, e são tolerantes a variações de escassez de umidade, oxigênio e nutrientes (SHARARI *et al.*, 2013). Além disso, os fungos se destacam por possuírem vários mecanismos para consumir diferentes fontes de carbono e energia para seu crescimento e, além disso, podem sintetizar extensa gama de compostos bioquímicos recalcitrantes, sendo, portanto, de grande eficiência ao metabolizarem compostos complexos (VAN LEEWEN *et al.*, 2012).

Diante disto, entre todos os micro-organismos utilizados na biodegradação de corantes, os fungos filamentosos vêm sendo estudados por ser uma alternativa atrativa devido ao baixo custo e possibilidade de mineralização destes compostos. Eles estão presentes de forma abundante no meio ambiente, e são capazes de adaptar rapidamente seu metabolismo a diferentes fontes de carbono e nitrogênio na busca pela sua sobrevivência (SOLÍS *et al.*, 2012).

Além de diferentes grupos, dentre eles os fungos de podridão branca, capazes de degradar e desintoxicar, consideravelmente, os corantes industriais, pois são produtores de enzimas, tais como as: peroxidases (LIP), manganês peroxidase (MnP) e lacases (LAC), as quais são atribuídas como eficazes na degradação de uma vasta gama de corantes industriais (ANASTASI *et al.*, 2011). A descoloração do corante como também foi evidenciada por fungos, em especial, os fungos de madeira, devido ao processo oxidativo de enzimas ligninolíticas envolvidas nos sistemas para degradação de corantes (BEN YOUNES; SAYADI, 2013).

2.4.2 Utilização dos fungos no processo de biorremediação.

Para os processos de biorremediação, os micro-organismos mais úteis são aqueles isolados de ambientes contaminados, incluindo solo, efluentes e lodos provenientes de estações de tratamento de esgoto, porque são adaptados para crescer em condições extremas (YANG *et al.*, 2009).

De acordo com Griffin (1994) os fungos contribuem para a biorremediação, principalmente, pelo seu papel ecológico de degradar aerobicamente a matéria orgânica de diversos compostos químicos. Os fungos têm sido bastante utilizados como atenuantes ambientais por serem os principais agentes de degradação de matéria orgânica, sendo responsáveis pela ciclagem de nutrientes e são encontrados em praticamente todos os ambientes no planeta (SILVA; MONTEIRO, 2009, *apud* ANDRADE *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2011).

O processo de biodescoloração depende de fatores: estrutura e concentração do corante; necessidade e disponibilidade de carbono e nitrogênio; salinidade; pH; temperatura e da presença ou ausência de oxigênio (AYED *et al.*, 2011).

Como foi observada por Kumar e Malik (2012) a degradação enzimática do corante é altamente influenciada pela sua estrutura. Segundo Silva e Monteiro (2009), para que ocorra à degradação de corantes, além de apresentarem uma boa quantidade de biomassa, é necessário que o fungo apresente um sistema enzimático capaz de degradar o composto em questão.

Assim, sob as condições apropriadas, os corantes podem ser degradados por *redutases* (CHACKO; SUBRAMANIAM, 2011; SARATALE *et al.*, 2011; MISAL *et al.*, 2011; SUGUMAR *et al.*, 2012). As ligações dos corantes azo podem ser reduzidas por

várias enzimas como: *redutases* FMN-dependentes, *redutases* FMN-independentes (BURGER; STOLZ, 2010), *redutases* dependentes de NADPH (MISAL *et al.*, 2011) e NADH-DCIP *redutases* (PHUGARE *et al.*, 2010; SARATALE *et al.*, 2011; WAGHMODE *et al.*, 2011).

Estima-se que existam em torno de 1,5 milhões de espécies de fungos, sendo de conhecimento dos micologistas somente cerca de 69.000 espécies, as quais são capazes de utilizar vários substratos como fonte de carbono. Porém, alguns fungos necessitam de substratos específicos (SILVA; MONTEIRO, 2009 *apud* ANDRADE, 2011).

As fontes primárias de carbono ou cossustratos têm duas finalidades: fornecer carbono de fácil assimilação e de energia para o crescimento e sobrevivência dos micro-organismos e, servir como doadores de elétrons, que são necessários para a ruptura das ligações (YEMENDZHIEV *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2009; GONZALEZ ; ESCAMILLA, 2009).

As necessidades metabólicas microbianas diferem em função dos micro-organismos envolvidos, o que leva às diferenças na captação de fontes, afetando assim a descoloração de corantes (TONY *et al.*, 2009). Como os corantes possuem carbono em formas mais complexas, a biodegradação, sem uma fonte primária de carbono é muito difícil (WAGHMODE *et al.*, 2011), de modo que a concentração adicional do cossustrato deve ser suficientes para satisfazer os requisitos de crescimento microbiano e viabilizar a descoloração.

No entanto, concentrações muito elevadas da fonte primária de carbono levam a eficiência baixa de remoção de cor, porque os micro-organismos utilizam a fonte de carbono de mais fácil assimilação preferencialmente, em detrimento do corante (KUMAR *et al.*, 2009). Assim, a concentração do cossustrato deve ser suficientemente baixa para limitar o crescimento da biomassa e permitir a atividade metabólica sem aumentar o processo de bioadsorção (KHOUNI *et al.*, 2012).

Também se faz importante no meio a presença de macro e micronutrientes. Os fungos, nutricionalmente, são heterotróficos e exigem micro e macronutrientes, ou seja, nutrientes cuja concentração seja igual ou inferior a 10^{-6} mol.L⁻¹ e em torno de 10^{-3} mol.L⁻¹, respectivamente (GRIFFIN, 1994). Na Tabela 7 são apresentados alguns macronutrientes requisitados pelos fungos e suas funções em seu metabolismo.

Tabela 7 – Macronutrientes, suas fontes e funções no metabolismo fúngico.

Elemento	Fonte	Função metabólica
Enxofre	K ₂ SO ₄	Síntese de aminoácidos e vitaminas
Fósforo	KH ₂ PO ₄	Síntese de ácidos nucleicos, transferência de energia e metabolismo intermediário
Nitrogênio	NaNO ₃ , NH ₄ Cl	Síntese de aminoácidos, nucleotídeos e vitaminas
Magnésio	MgCl ₂	Atividade enzimática e síntese de ácidos nucleicos
Potássio	KCl, K ₂ HPO ₄	Atividade enzimática e metabolismo de carboidratos

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006)).

Os micronutrientes funcionam como co-fatores das enzimas fúngicas (GRIFFIN, 1994). Na Tabela 8 estão apresentadas as fontes e funções dos micronutrientes no metabolismo fúngico.

Esposito e Azevedo (2010) explicaram que o carbono é o mais importante dentre os macronutrientes necessários, pois integra a composição elementar da biomassa dos fungos. Há muitos compostos de carbono que podem ser utilizados pelos fungos, como os hidratos de carbono (glicose, maltose, sacarose, frutose), mono, di e trissacarídeos, celulose, substâncias pécicas (polissacarídeos de alta massa molar componentes da parede celular de vegetais), dentre outros.

A utilização de reatores com fungos tem proporcionado resultados promissores na remoção de corantes, principalmente com a adição de cossubstrato, pois pode contribuir também para maiores eficiências de remoção de compostos intermediários formados durante o processo de descoloração, assim podendo melhorar a assimilação dos poluentes pelos fungos e diminuir a toxicidade do meio (KHELIFI *et al.*, 2009).

Tabela 8 – Micronutrientes, suas fontes e funções no metabolismo fúngico.

Elemento	Fonte	Função metabólica
Cobre	CuSO ₄	Atividade enzimática
Ferro	FeCl ₃ , FeSO ₄	Citocromos e apoenzimas
Manganês	MnCl ₂	Atividade enzimática e síntese de ácidos nucleicos
Molibdênio	Na ₂ MoO ₄	Atividade enzimática e metabolismo do nitrato
Zinco	ZnCl ₂	Atividade enzimática e metabolismo de ácidos orgânicos e outros intermediários

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Fontes de carbono e nitrogênio têm efeitos importantes sobre descoloração de efluentes têxteis (GRINHUT *et al.*, 2011).

O nitrogênio, também é um importante macronutriente, pois integra aproximadamente 16% da massa seca dos fungos e duas estruturas macromoleculares importantes: as proteínas e os ácidos nucleicos (ESPOSITO E AZEVEDO, 2010). Diferentes fontes têm sido estudadas para melhorar a taxa de descoloração de corantes, podendo-se citar peptona, extrato de carne, casca de arroz, extratos de palha de arroz, sulfato de amônio e cloreto de amônio (JADHAV *et al.*, 2008).

Os fungos toleram grande variação na concentração de íons hidrogênios e, de modo geral, o ideal para o seu crescimento é que o meio tenha pH de 4 a 6. Contudo, dependendo da espécie em questão, essa faixa ótima de pH pode assumir valores mais específicos, pois os fungos, devido à retirada diferenciada de cátions e ânions durante o transporte de substrato, frequentemente alteram o pH do meio onde se encontram (GRIFFIN, 1994), sendo a eficiência do processo de biodegradação podendo ser aumentada se o pH for mantido constante, com um valor que é favorável para o crescimento dos fungos (FIGUEROA *et al.*, 2012).

Jin *et al.* (2007) estudaram o efeito do pH em diferentes valores e o efeito da adição de diferentes fontes de carbono e nitrogênio para avaliar a descoloração de um corante de efluente industrial por *Aspergillus fumigatus* XC6. Estes autores obtiveram a melhor taxa de descoloração de 90% em pH 3,0 e a completa descoloração do efluente

ocorreu naquele suplementado com uma das fontes de carbono ou nitrogênio que o suplementado com ambas as fontes. Os autores concluíram que essa linhagem de micro-organismos é excelente para a descoloração de corantes têxteis reativos presentes em efluentes industriais e que pode ser utilizado como alternativa prática para o tratamento de águas residuais com cor.

Já em relação à temperatura, esta afeta o crescimento microbiano e a produção de enzima e, conseqüentemente, a porcentagem de descoloração (RAJEE; PATTERSON, 2011).

O fungo *Phanerochaete chrysosporium* é bastante estudado, mas outras espécies como *Trametes* sp, *Aspergillus* sp, *Pleurotus* sp e *Phlebia* sp, estão frequentemente sendo aplicadas nesse tipo de estudo (SOLÍS *et al.*, 2012).

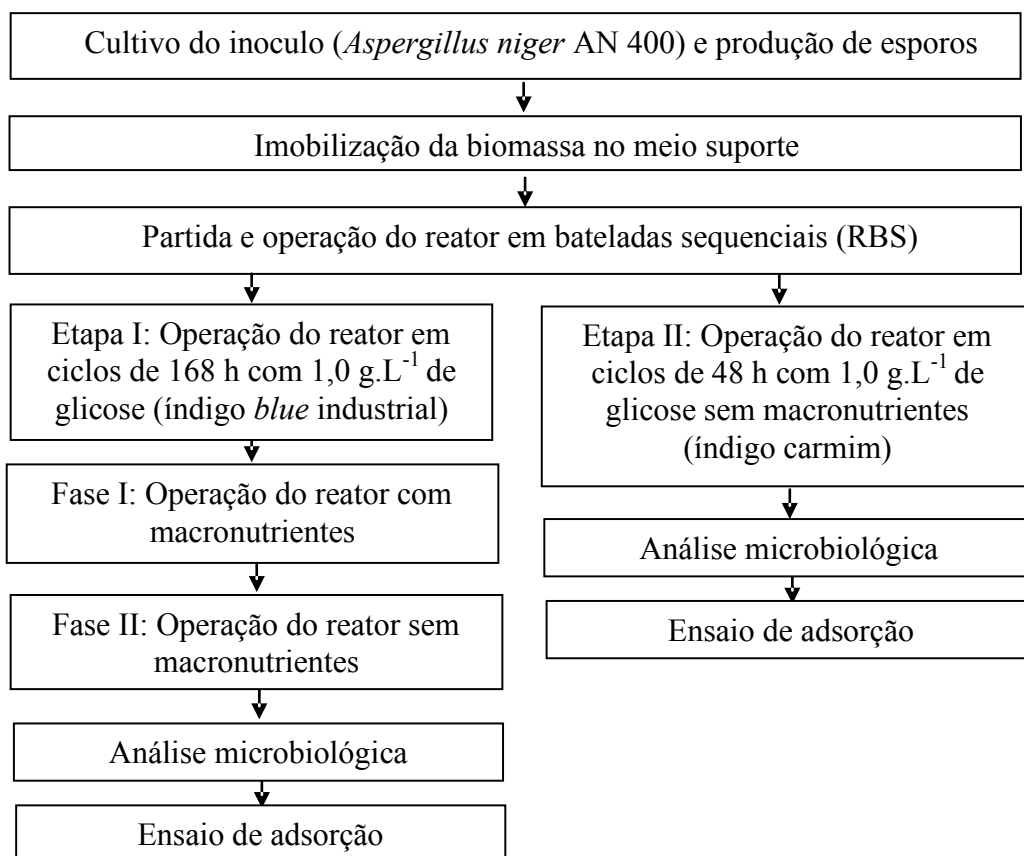
Embora os usos de micro-organismos que degradam contaminantes específicos no sistema de tratamento de águas residuais possam fornecer uma maneira eficaz de melhorar a degradação de poluentes tóxicos orgânicos, altas taxa de degradação de poluentes não iria persistir por um longo tempo devido à perda de micro-organismos (SOLÍS *et al.*, 2012).

Portanto, é ideal a imobilização de micro-organismos, usada como uma estratégia para a manutenção da biomassa a fim de ocorrer uma degradação eficiente nos sistemas. A imobilização é um dos mais métodos comumente utilizados para imobilizar micro-organismos unicelulares, tais como bactérias e fungos, sendo assim capaz de evitar, de forma eficaz, a perda destes no sistema de tratamento (MENG *et al.*, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi executado no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), *campus* Fortaleza. Para os estudos de degradação utilizou-se um reator em bateladas sequenciais (RBS) com biomassa de *Aspergillus niger* AN 400, imobilizada em espuma de poliuretano, adicionando-se ao afluente, como cossustrato, glicose ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$). Na Figura 4 é apresentado o fluxograma das atividades desenvolvidas.

Figura 4 – Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo do período experimental com reator biológico em bateladas sequenciais.



Fonte: Autora (2015).

3.1 Regentes

Os reagentes utilizados para experimentos desta pesquisa estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Reagentes utilizados nos experimentos ao longo da pesquisa.

Reagentes	Fornecedor
Ácido bórico (H_3BO_3)	Cromoline Química Fina LTDA
Ácido molibídico (H_2MoO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Ágar Sabouraud Dextrose	BioAmerica – Inc
Bactoágar	ISO FAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Extrato de carne	VETEC Química Fina LTDA
Extrato de levedura	VETEC Química Fina LTDA
Cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	VETEC Química Fina LTDA
Cloreto ferroso tetra hidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de zinco ($ZnCl_2$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de manganês (II) tetra hidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cobre (II) dihidrato ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de alumínio monohidratado ($AlCl_3 \cdot H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cobalto (II) hexa hidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Corante índigo carmim ($C_{16}H_8O_8N_2S_2Na$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Corante índigo blue ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)	Indústria têxtil/Ceará.
Fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Glicose ($C_6H_{12}O_6$)	Cromoline Química Fina LTDA
Hidrossulfito de sódio ($Na_2S_2O_4$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Megacilin Super <i>plus</i>	Agener União
Peptona	ISO FAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Rosa Bengala ($C_{20}H_2Cl_4I_4Na_2O_5$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato de cobre hepta hidratado ($CuSO_4 \cdot 7H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato de manganês penta hidratado ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$	VETEC Química Fina LTDA
Sulfato de zinco ($ZnSO_4$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA

Fonte: Autora (2015).

3.2 Água residuária sintética

A água sintética foi simulada segundo descrito por Magalhães *et al.* (2014) que realizou caracterização da cor do efluente oriundo do último tanque de lavagem da etapa de pós-tingimento de indústria de fabricação e beneficiamento de tecidos, localizada na região metropolitana de Fortaleza-Ceará.

Assim, o preparo do efluente sintético foi feito com água oriunda da rede pública de abastecimento, acrescida de corante índigo. Também foi acrescentado ao meio 1 g de glicose e 1 mL de solução de Vishiniac por litro de afluente. A composição da solução de Vishiniac está apresentada na Tabela 10 e, na Tabela 11, as concentrações de macronutrientes. Em todas as fases do estudo foi adicionado $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de antibiótico (Megacilin Super *plus*), visando minimizar a proliferação de bactérias. O experimento constituiu-se de diferentes etapas nutricionais:

- Etapa I - Tempo reacional de 168 h + solução de Vishiniac + glicose.
 - Fase I – Presença de macronutrientes.
 - Fase II – Ausência de macronutrientes.
- Etapa II - Tempo reacional de 48 h + solução de Vishiniac + glicose (sem macronutrientes)

Na Etapa I, foi usado corante índigo *blue* industrial, fornecido pela indústria têxtil local. A caracterização da cor encontrada na água industrial foi realizada por meio da absorbância inicial, pois não foi fornecido o grau de pureza do referido corante. Foi adicionado $0,02 \text{ g.L}^{-1}$ de hidrossulfito de sódio ao meio para solubilização do corante, de modo a obter como produto final uma forma reduzida solúvel em água denominada leuco-índigo (SONG *et al.*, 2010).

Já na Etapa II, foi utilizado corante índigo carmim, conforme Tabela 10, na concentração de 100 mg.L^{-1} . Antes de ser introduzida no reator, a água residuária tinha seu pH ajustado entre 5 e 6, com adição de ácido sulfúrico 5 N, sendo esta a faixa ideal para o metabolismo fúngico (BITTON, 2005).

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

Composto	Concentração (g.L ⁻¹)
H ₃ BO ₃	0,05
FeCl ₂ . 4H ₂ O	2,00
ZnCl ₂	0,05
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,50
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,04
AlCl ₃ .H ₂ O	0,09
CoCl ₂ .6H ₂ O	2,00

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Tabela 11 - Macronutrientes adicionados na composição da água residuária.

Composto	Concentração (g.L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,50
NaNO ₃	0,25
KH ₂ PO ₄	0,20
MgSO ₄	0,25
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,01
CuSO ₄ .7H ₂ O	0,08
H ₂ MoO ₄	0,05
MnSO ₄ .5H ₂ O	0,05
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,05
ZnSO ₄	0,04

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

3.3 Caracterização espectroscópica dos corantes índigos.

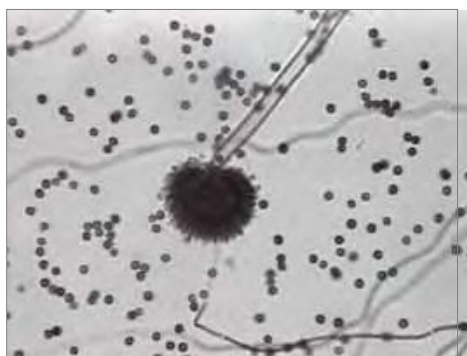
Inicialmente foi realizada a varredura para determinação do comprimento de onda (λ) relativo ao grupo cromóforo dos corantes empregados: índigo *blue* industrial e índigo carmim 99%, cuja posição está no maior valor registrado, em termos de absorbância, dentro do espectro visível (LEITE; PRADO, 2012).

Os corantes foram diluídos em água de abastecimento da rede pública para uma concentração de 100 ppm e as absorbâncias iniciais foram registradas

3.4 Micro-organismo e inoculação

A espécie *Aspergillus niger* AN 400 foi utilizada na forma de suspensão de esporos, na concentração 2×10^6 esporos.mL⁻¹ (Figura 5). O método de cultivo e produção dos esporos foi descrito por Rodrigues e Marinho (2012).

Figura 5 – Imagem microscópica da espécie fúngica *Aspergillus niger*.



Fonte: MycoBank (2015).

O procedimento de imobilização dos fungos no material suporte foi realizado a partir da adição da suspensão de esporos em meio basal, contendo a espuma de poliuretano (EPU), distribuídos em Erlenmyers de 250 mL.

A espuma de poliuretano, do tipo poliéter com célula aberta flexível foi adquirida em estabelecimento comercial de venda de varejo. Ela foi cortada em cubos de 1 cm de aresta. A espuma de poliuretano foi lavada com água de torneira e, posteriormente com água destilada. Em seguida, foi submetida a 80 °C, em estufa de secagem, até alcançar estabilidade em seu peso.

O meio basal possuía a seguinte composição (g.L⁻¹): (NH₄)₂SO₄ (0,5), NaNO₃ (0,25), KH₂PO₄ (0,20), MgSO₄ (0,25), CaCl₂.2H₂O (0,01), CuSO₄.7H₂O (0,08), H₂MoO₄ (0,05), MnSO₄.5H₂O (0,05), Fe₂(SO₄)₃ (0,05), ZnSO₄ (0,04) e antibiótico da marca Megacilin Super plus (0,5).

Cada Erlenmyer recebeu 2,5 g de espuma e 150 mL do meio, os quais foram previamente esterilizados em autoclave a 121°C a 1 atm, durante 15 minutos. Posteriormente, após alcançarem a temperatura ambiente, foi adicionada glicose (1 g.L⁻¹) e também o inóculo na concentração de 2×10^6 esporos.mL⁻¹.

Os Erlenmeyers foram então levados para mesa agitadora, onde foram mantidos a 150 rpm, durante 72 horas. Após este período, o meio basal foi novamente preparado a fim de substituir o que estava no interior dos frascos, de modo a promover melhor crescimento do fungo.

Ao todo, a imobilização abrangeu período de sete dias, quando somente então as espumas de poliuretano, contendo o biofilme formado, foram transferidas para o reator em bateladas sequenciais (RBS) para a partida do mesmo, ressaltando-se que as espumas foram distribuídas em três redes de polietileno, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Distribuição das EPU em redes de polietileno no RBS.



Fonte: Autora (2015).

3.5 Montagem e operação do reator.

O reator consistia de recipiente de vidro, com volume total de 5 L e volume útil de 4 L, sendo vedado com tampa plástica rosqueável e envolto por saco preto de polietileno para evitar possível fotodegradação (Figura 7). A aeração foi mantida com uso de mini-compressor de ar com vazão de 250 L.h^{-1} e a alimentação foi feita com uso de água residuária sintética, preparada conforme item 3.2.

Na Etapa I foram realizados 10 ciclos, cada um com tempo reacional de 168 horas, compreendendo 70 dias de operação. Esta etapa foi dividida em duas fases nutricionais: a primeira (Fase I), em que o reator foi alimentado com meio sintético adicionado de macronutrientes e a segunda (Fase II), com ausência destes macronutrientes no meio sintético. Em ambas as fases, o reator foi operado por cinco ciclos de 168 horas.

Na Etapa II, foram realizados 19 ciclos reacionais de 48 horas, compreendendo operação de 150 dias, pois durante dois dias na semana havia a alimentação do reator sem realização de análises. O volume amostral retirado em cada ciclo para a realização das análises foi apenas 10% do volume útil do reator por ciclo estudado.

Figura 7 - Reator aeróbio em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada.



Fonte: Autora (2015).

3.6 Monitoramento do reator em bateladas sequenciais.

As variáveis de monitoramento do afluente e efluente do reator foram:

- pH, utilizando pHmetro de bancada da QUIMIS;
- Demanda química de oxigênio (DQO) total e dissolvida, de acordo com método colorimétrico descrito em APHA *et al.* (2012). A leitura da absorbância no comprimento de onda de 600 nm foi registrada em espectrofômetro UV-Vis Shimadzu 1601 PC;
- Amônia e nitrito foram registradas conforme a metodologia descrita em APHA *et al.* (2012) e nitrato, segundo Rodier *et al.* (1975).
- A concentração de corante índigo foi determinada em espectrofotômetro de absorção ultravioleta visível (UV-Vis) estabelecendo-se relação entre a absorbância e o equivalente em termos de concentração de corante, a partir da construção de uma curva de calibração,

para o corante índigo carmim. No caso do índigo *blue* industrial, na Tabela 12 é mostrada a relação das variáveis estudadas com suas respectivas técnicas de aplicação.

Tabela 12 – Variáveis monitoradas durante o período experimental.

Variável	Técnica	Fonte
Amônia	Nesslerização direta	APHA <i>et al.</i> (2012) /Método 4500B e C.
Corante	Espectroscopia	Rodrigues <i>et al.</i> (2011).
DQO	Digestão com dicromato em meio ácido	APHA <i>et al.</i> (2012)/ Método 5220B.
Nitrito	Colorimétrica	APHA <i>et al.</i> (2005)/ Método 4500B.
Nitrato	Colorimétrica com salicilato de sódio	Rodier <i>et al.</i> (1975).
pH	Potenciometria	APHA <i>et al.</i> (2005)/ Método 4500B.

Fonte: Autora (2015).

3.7 Análises microbiológicas.

Ao final das Fases I e II da Etapa I e da Etapa II foram realizadas contagens de colônias de bactérias e fungos no biofilme aderido ao material suporte presente no reator.

O biofilme aderido ao meio suporte foi removido com auxílio de um Erlenmeyer, contendo solução salina a 0,9% (v/v) e pérolas de vidro, previamente esterilizadas a 121 °C a 1 atm, e sob à agitação em vórtex durante 15 minutos.

A partir do líquido contendo a biomassa desprendida foram feitas diluições de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} , em tubos de ensaio contendo solução salina a 0,9%, procedendo-se à técnica de *spread plate* em placas de Petri contendo 30 mL de meios de cultura seletivos, sendo usados os meios Martin para fungos (Tabela 13) e o meio nutriente-ágar (Tabela 14) para bactérias.

Tabela 13 - Composição do meio Martin.

Compostos	Concentração (g. L ⁻¹)
K ₂ HPO ₄	1,00
Peptona	5,00
KH ₂ PO ₄	5,00
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,50
Dextrose	10,00
Extrato de levedura	0,50
Rosa bengala	0,033
Ágar	18,00

Fonte: Autora (2015).

Tabela 14 - Composição do meio Nutriente-ágar.

Compostos	Massa(g)/ 1000 mL de água
Bactoagar	15,00
Extrato de carne	2,00
Peptona	5,00
NaCl	8,00

Fonte: Autora (2015).

As placas foram incubadas em estufa microbiológica a $\pm 30^{\circ}\text{C}$ durante sete e cinco dias, para fungos e bactérias, respectivamente, e após este período foram feitas as contagens de colônias em um contador manual.

3.8 Ensaios de adsorção no material suporte.

O ensaio de adsorção do corante índigo *blue* industrial no meio suporte foi realizado utilizando uma concentração de 100 ppm reduzido a forma leuco-índigo. Para o índigo carmim foi utilizado uma concentração de 100 mg.L⁻¹ do reagente inativo, em frascos de vidro com capacidade para 5 L, contendo 4 L de meio basal de e 15 g do meio suporte (espumas de poliuretano), como apresentado na Figura 8.

Figura 8- Teste de adsorção do corante na EPU utilizada como meio suporte.



Fonte: Autora (2015).

A capacidade máxima de adsorção do corante na EPU foi monitorada a partir das concentrações iniciais e retiradas alíquotas em tempos pré-determinados durante um período de 60 minutos, não ultrapassando 10% do volume reacional total. A Equação 1 foi utilizada para encontrar a massa total de corante adsorvido no material suporte.

$$\text{Massa de corante adsorvida (mg)} = (C_0 - C_e) \times V \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_0 : Concentração de corante inicial (mg.L^{-1});

C_e : Concentração de corante na alíquota (mg.L^{-1});

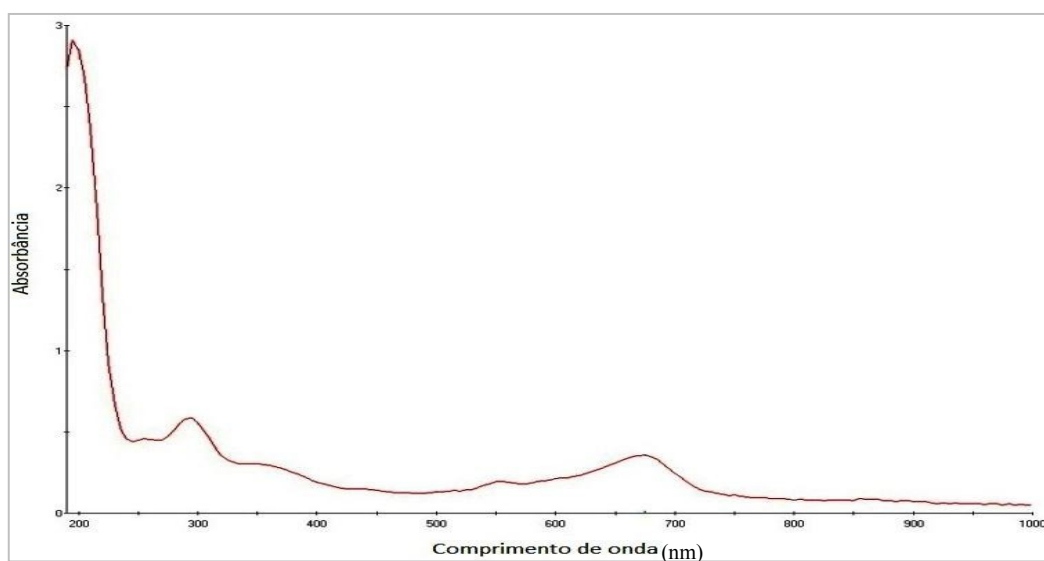
V : Volume (L)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização espectroscópica dos corantes índigos.

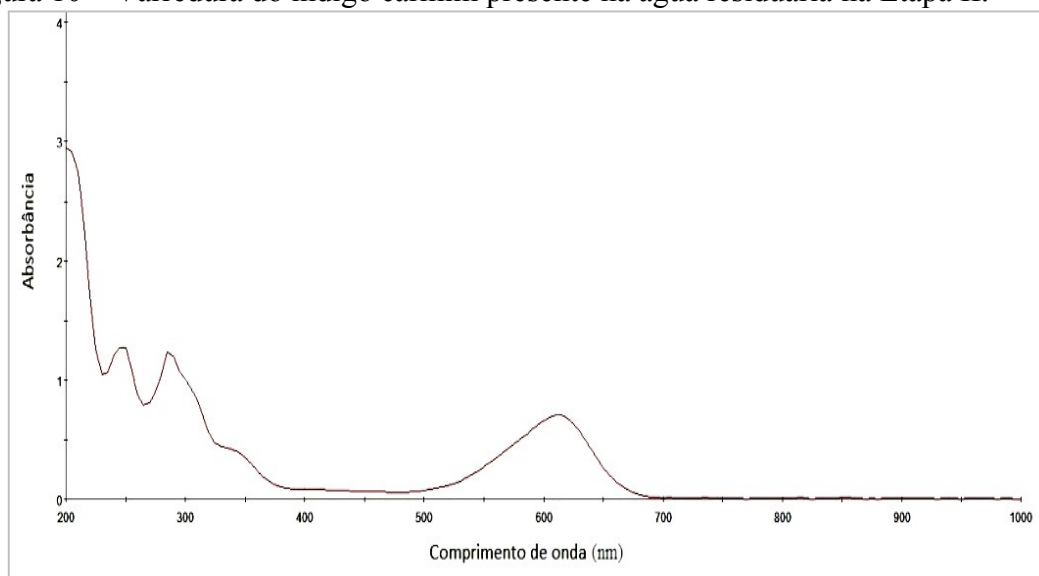
Nas Figuras 9 e 10 são mostradas as varreduras realizadas na água residuária sintética contendo separadamente os corantes índigos *blue* e carmim, utilizados na presente pesquisa.

Figura 9 – Varredura do índigo *blue* industrial presente na água residuária na Etapa I.



Fonte: Autora (2015).

Figura 10 – Varredura do índigo carmim presente na água residuária na Etapa II.



Fonte: Autora (2015).

Na Figura 9, observou-se que para o índigo *blue* industrial o comprimento máximo do grupo cromóforo ocorreu em 675 nm, valor este próximo a banda em 680 nm (região da cor complementar verde-azulada, correspondente a forma leuco-índigo) (TREMILIOSI-FILHO; PASCHOAL, 2005).

Na Figura 10 é apresentada a absorbância máxima do índigo carmim, o qual possui larga banda de absorção na região do visível no comprimento de onda de 610 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 252 nm e outra em 287 nm, referentes à fração aromática do corante, conforme Salgado (2009).

4.2 Operação do reator em bateladas sequenciais.

Na Tabela 15 são apresentadas as concentrações médias e os desvios padrões de todas as variáveis para o afluente e efluente do reator, na Etapa I nas Fases I e II, nas quais houve a presença e a retirada dos compostos nitrogenados (macronutrientes) do meio, respectivamente.

Na Tabela 16 são apresentadas as concentrações médias e os desvios padrões de todas as variáveis para o afluente e efluente do reator, na Etapa II.

A variação da concentração do corante índigo carmim na entrada e saída do reator de em bateladas sequencias com biomassa imobilizada (RBS), ao longo da Etapa I, está expressa na Figura 11.

Tabela 15 - Concentrações médias e desvios padrões dos parâmetros analisados nas amostras afluente e efluente nas Fases I e II da Etapa I.

Variável	Concentração média (mg.L ⁻¹) ± desvio padrão			
	com macronutrientes (Fase I)		sem macronutrientes (Fase II)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Corante	100,9±1,3	21,83±20,42	101,76±0,68	4,20±7,13
DQO Total	1815±69,26	409,44±297,82	961,17±9,74	637,51±27,06
DQO Solúvel	1682,57±46,08	521,29±312,90	930,91±16,26	610,17±18,63
Amônia	984,82±9,76	125,65±15,86	52,74±5,24	32,59± 16,18
Nitrito	0,11±0,05	0,02±0,01	2,07±0,31	0,67±0,54
Nitrato	247,38±17,62	26,75±1,26	2,04±0,77	0,63±0,77
pH	5,00±0,08	3,39±0,29	5,08±0,10	6,53±1,19

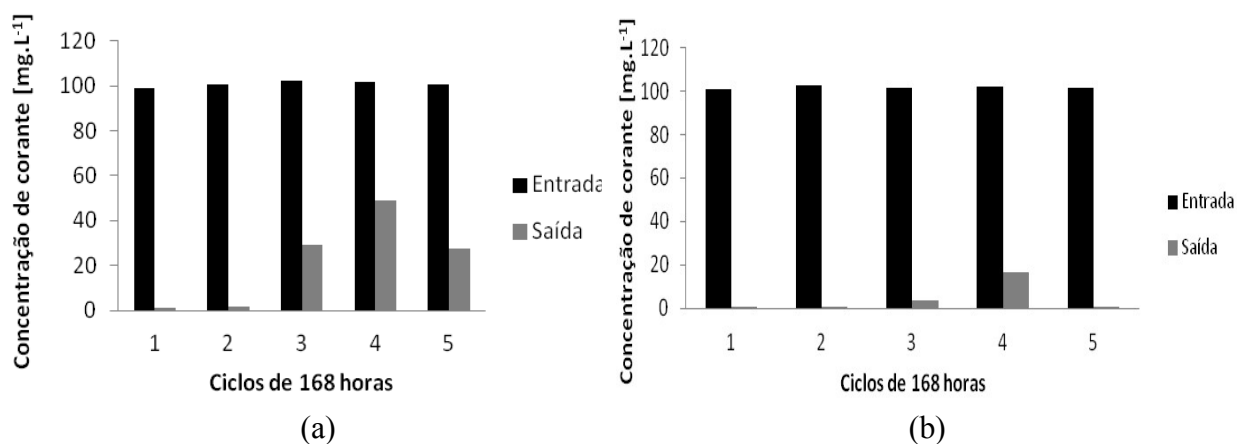
Fonte: Autora (2015).

Tabela 16 - Concentrações médias e desvios padrões dos parâmetros analisados nas amostras afluente e efluente na Etapa II.

Variável	Concentração média (mg.L ⁻¹) ± desvio padrão	
	Entrada	Saída
Corante	103,07±2,84	16,13±3,00
DQO Total	1219,74±22,50	948,1±228,57
DQO Solúvel	1153,31±218,66	906,05±202,24
Amônia	63,65±8,18	28,30±13,24
Nitrito	4,45±0,60	1,55±1,27
Nitrato	2,00±0,55	1,14±0,62
pH	5,28±0,19	3,55±0,36

Fonte: Autora (2015).

Figura 11 - Variação da concentração de corante no RBS, durante a Etapa I: (a) Fase I - presença de macronutrientes e (b) Fase II - ausência de macronutrientes.



Fonte: Autora (2015).

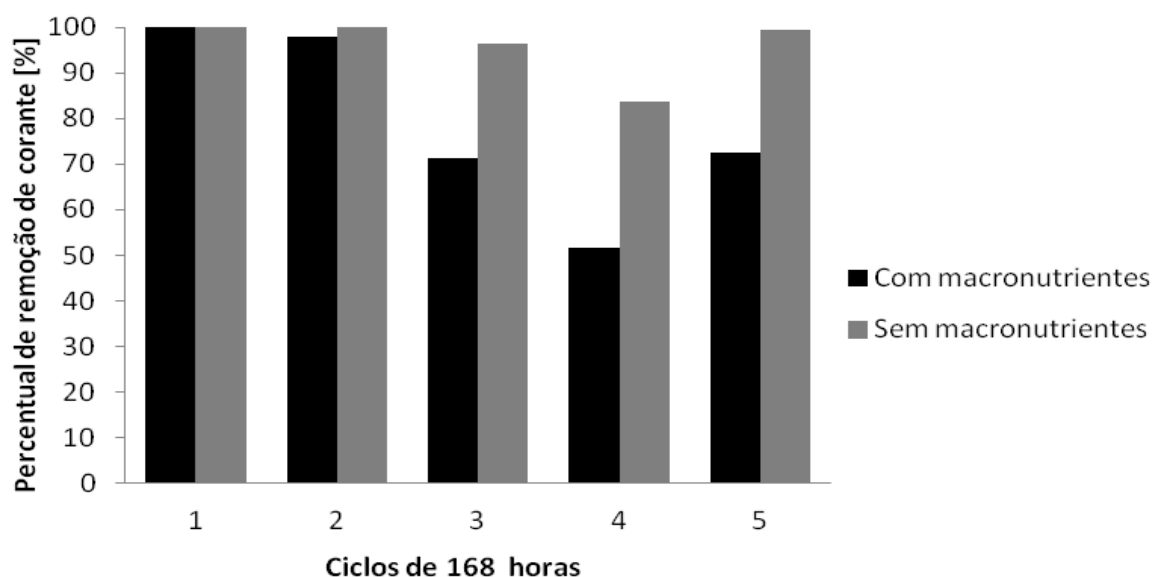
De acordo com os dados das Tabelas 15 e 16, pode-se observar a elevada concentração média relativa à DQO de entrada na Fase I, possivelmente deve-se à presença de algum composto no corante índigo *blue* industrial fornecido pela indústria têxtil.

Na Fase I da Etapa I, com presença de macronutrientes, o valor médio da concentração de corante na entrada do sistema foi de 100,90 mg.L⁻¹, com um mínimo de 99,02 mg.L⁻¹ (1º ciclo), e um máximo de 102,41 mg.L⁻¹ (3º ciclo), demonstrando pouca variação nos valores de entrada. Na saída do reator, após o tratamento biológico sob tempo reacional de 168 horas, a concentração de índigo *blue* industrial variou de 1,02 mg.L⁻¹ a 49,23 mg.L⁻¹, com média de 21,83 mg.L⁻¹, o que resultou em uma eficiência média de remoção de corante de 78,52%. A remoção máxima foi registrada no 1º ciclo com 99,99% e a mínima de 51,19% no 4º ciclo.

Na Fase II, quando não ocorreu adição de macronutrientes ao meio, o valor médio de corante na entrada do sistema foi de 101,76 mg.L⁻¹, com variações entre 101,02 mg.L⁻¹ (1º ciclo) a 102,62 mg.L⁻¹ (2º ciclo), conforme Tabela 15. Após o tratamento biológico (Figura 11 b), a remoção máxima de corante foi de 99,96 %, no segundo ciclo, restando no efluente final 0,05 mg.L⁻¹. A menor remoção foi de 83,68%, encontrada no quarto ciclo, com 16,69 mg.L⁻¹ de corante no efluente final. A remoção média de corante nos ciclos operacionais desta etapa foi de 95,89%.

Na Figura 12 é apresentada a comparação de eficiências de remoção do corante ao longo das Fases I e II da Etapa I, respectivamente, com e sem adição de macronutrientes.

Figura 12 - Percentuais de remoção de corante durante os experimentos das Fases I e II da Etapa I.



Fonte: Autora (2015).

Os valores maiores de percentuais de remoção do índigo *blue* industrial durante a Etapa I ocorreram quando não houve adição dos macronutrientes no afluente ao reator (Fase II), sendo registrada remoção média de 95,89%, máxima de 99,96%, no segundo ciclo, e mínima de 83,69%, no quarto ciclo. Em geral, poucas oscilações foram verificadas no decorrer do tempo reacional.

Em contrapartida, nesta mesma etapa, na Fase I, com acréscimo de macronutrientes no afluente, registrou-se remoção média de 78,52%, com máxima, no primeiro ciclo, de 98,97% e a menor remoção de 51,63%, no quarto ciclo. Assim, pode-se inferir que a limitação destes nutrientes no meio favorece a excreção de enzimas degradativas e, assim, aumentam os percentuais de remoção de corante via a ação dos micro-organismos (KHELIFI *et al.*, 2009; ELISASHVILI; KACHLISHVILI, 2009).

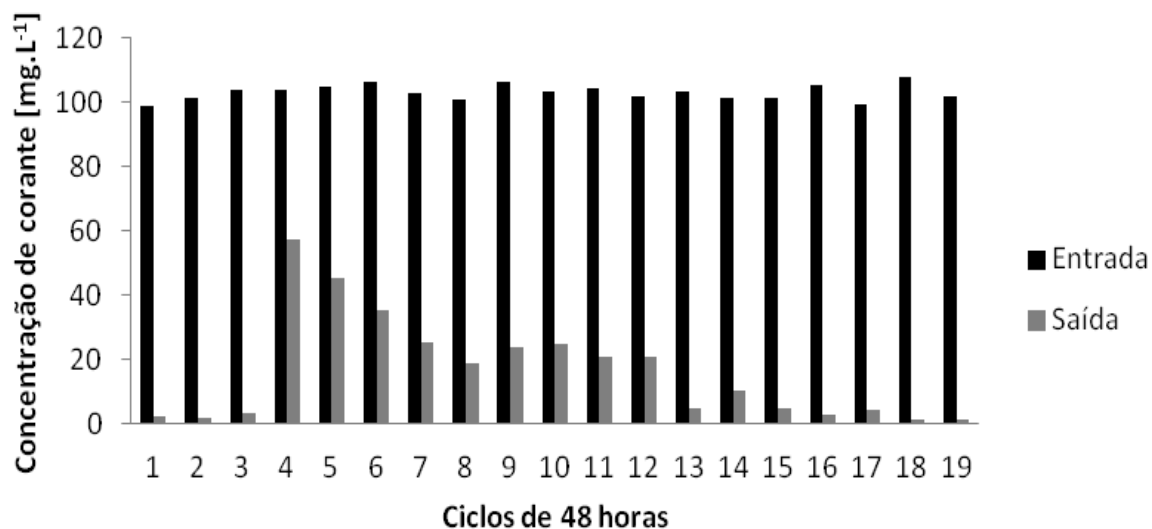
Ao comparar a presente pesquisa como o trabalho de Almeida e Corso (2014), constatou-se que houve otimização do processo de biodegradação pelo uso do reator em bateladas sequenciais. Estes autores obtiveram biodegradação do azo corante *Procion red* MX-5B ($200 \mu\text{g.mL}^{-1}$) após o tratamento com fungo *A. terreus*, encontrando descoloração de 68% em um tempo reacional de 240 h e 98% em 336 h, sendo ambas as remoções inferiores a desta pesquisa, quando foram obtidas remoções médias de 95,89% e 78,52%, respectivamente, nas Fases II e I da Etapa I, sob tempo de reação de 168 horas, valor

inferior aos empregados por Almeida e Corso (2014). Embora tenham sido usados corantes diferentes, na presente pesquisa, houve otimização do processo, pois as eficiências foram maiores em um período de tratamento menor.

A variação da concentração do corante índigo carmim na entrada e saída do reator de bateladas sequenciais ao longo na Etapa II está apresentada na Figura 13.

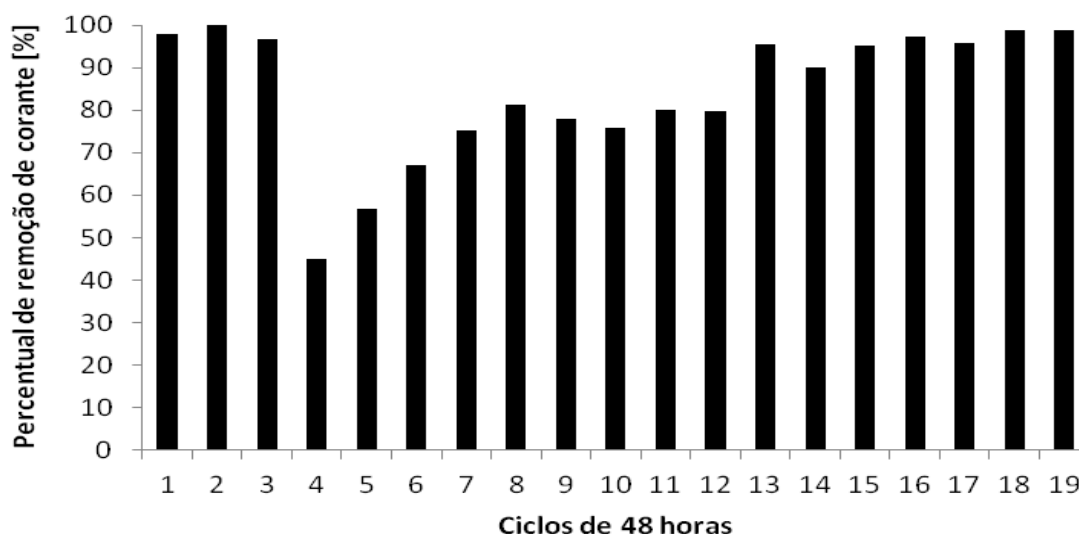
Na Etapa II, o valor médio de entrada de corante no sistema foi de $103,06 \text{ mg.L}^{-1}$, com um mínimo de $98,69 \text{ mg.L}^{-1}$, referente ao 1º ciclo, e máximo de $107,63 \text{ mg.L}^{-1}$, no 18º ciclo, verificando assim pequenas oscilações ao longo dos ciclos (Figura 13). Após o tratamento biológico, os resultados obtidos na saída do sistema variaram entre $57,28 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $16,13 \text{ mg.L}^{-1}$, evidenciando pouca instabilidade do reator quanto à remoção. Os dados de remoção em termos percentuais estão apresentados na Figura 14.

Figura 13 - Variação da concentração de corante no RBS durante a Etapa II.



Fonte: Autora (2015).

Figura 14 - Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Fase II.



Fonte: Autora (2015).

Nos três primeiros ciclos desta etapa, houve remoções acima de 95% da concentração de inicial do corante (Figura 13). Do 4º ciclo ao 12º ciclo, ocorreu diminuição da remoção do corante, sendo que os ciclos subsequentes a estes apresentaram taxas de remoção superiores (acima de 90%). A remoção média encontrada foi 84,46%, e a máxima obtida foi no 2º ciclo, quando se registrou percentual de 99,99% de remoção do corante, o que resultou em efluente com concentração em torno de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. O percentual mínimo de remoção foi de 44,89 % no 4º ciclo, equivalente a uma concentração de $57,28 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante no efluente final.

Pode-se inferir entre o 4º ao 12º ciclos houve a adsorção do corante nas paredes do micélio fúngico e ou na EPU usada como meio suporte para imobilização, tendo após isto ocorrido possível dessorção, com parcela do corante despendido da biomassa e/ou do meio suporte, transferindo-se para o meio aquoso, favorecendo assim, o aumento de sua concentração nesses ciclos.

Conforme Wang e Hu (2008), o processo adsorativo é reversível explicando assim eficiências superiores do 13º ao 19º ciclos. No final do tratamento biológico o efluente possuía concentração em média de corante de $1,27 \text{ mg.L}^{-1}$ (19º ciclo).

Ali *et al.* (2008) isolaram a espécie fúngica *Aspergillus niger* de uma água residuária têxtil para a remover o corante têxtil Ácido Vermelho 151 de efluente têxtil sintético. Em um dos testes simples de descoloração foi obtida remoção máxima do corante

de 95,71% a partir de 20 mg.L^{-1} em $\text{pH}=5$, e ao longo de tempo reacional de oito dias. Os percentuais alcançados pelos autores foram similares ao do presente estudo, cujos os tempos reacionais foram de 168 horas (sete dias).

Na presente pesquisa, a descoloração do efluente foi perceptível e o biofilme dos fungos associados ao material suporte apresentou coloração azulada, como se observa na Figura 15.

O pH do meio exerce influência no processo de biossorção (SULAK; YATMAZ, 2012) e na remoção de corantes e outros poluentes, tendo grande relevância para o metabolismo fúngico (ALI; MOHAMED, 2012).

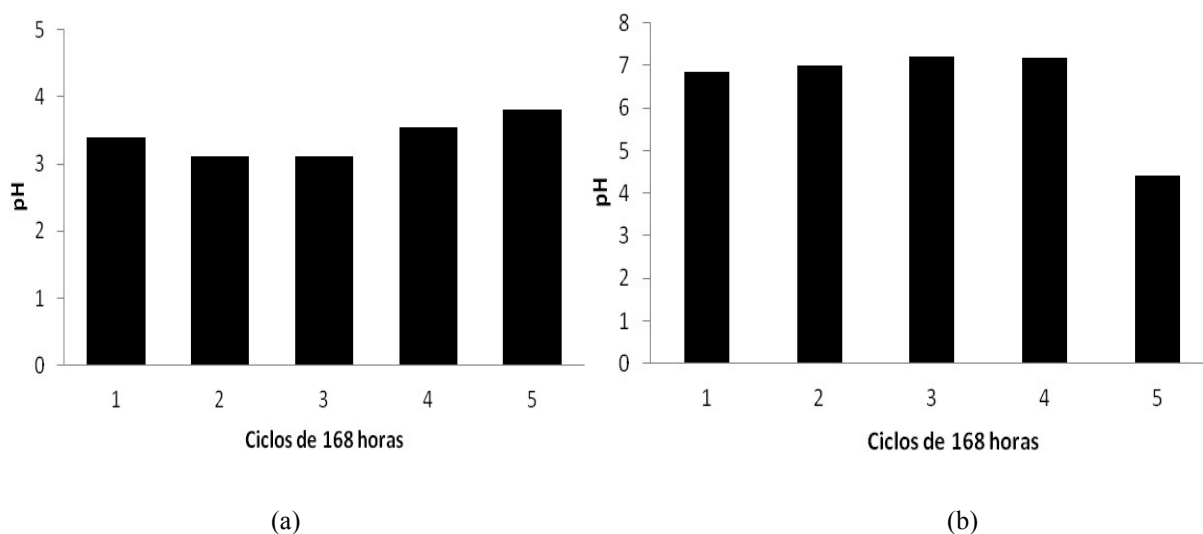
Figura 15 - Variação da cor do efluente contendo índigo carmim após o tratamento biológico com *A. niger* AN 400 em reator de bateladas sequenciais com tempo reacional de 48 horas.



Fonte: Autora (2015).

Após a correção do pH na entrada do efluente ao sistema, $\text{pH}=5$, ao longo dos ciclos houve poucas oscilações. Na Fase I da Etapa I com os macronutrientes adicionados ao meio registrou-se valor máximo de 3,80 (4º ciclo) e o mínimo de 3,11 (2º ciclo), característicos de meio ácido. Já nos ciclos onde houve a supressão dos compostos nitrogenados o pH apresentou valor máximo de 7,22 (3º ciclo) e mínimo de 4,42 (5º ciclo), conforme Figura 16.

Figura 16- Variação do pH na saída do reator durante a Etapa I, nas Fases I (a) presença de macronutrientes e II (b) ausência de macronutrientes.



Fonte: Autora (2015).

Dönmez *et al.* (2010) avaliaram a capacidade de descoloração do corante reativo Remazol Blue por *Aspergillus versicolor*, na forma de *pellets*, em sistema em bateladas em um o tempo reacional de 7 dias para meios com adição de diferentes concentrações de cossustratos em distintas concentrações iniciais do corante para diferentes pH. A variação do corante foi de 31,7 mg.L⁻¹ a 846,8 mg.L⁻¹ em pH inicial de 5, e de 25,4 mg.L⁻¹ a 762,8 mg.L⁻¹ em pH= 6.

Os autores observaram que para ambos os valores de pH utilizados, quando a concentração inicial de corante aumentou, o rendimento na remoção de Remazol Blue diminuiu, de modo que não houve diferença significativa entre o pH 5 e 6 em relação à eficiência de remoção de corante. Além disso, quando eram testadas as concentrações mais baixas, a eficiência de remoção de corante atingiu valores próximos para ambos os pH testados. A maior redução de Remazol Blue foi a pH 5 e variou entre 94% - quando a concentração inicial de corante foi de 132,6 mg/L, e 100% , quando a concentração inicial foi de 31,7 mg/L. Em pH= 6, os percentuais máximos obtidos foram de 100% (25,4 mg/L), 95% (123 mg/L) e 91% (246 mg/L). Os percentuais de remoção de corante obtidos por estes autores no pH 5 e 6, foram semelhantes aos registrados nesta pesquisa, pois as remoções máximas nas Fases I e II foram equivalentes a 99,9% em ambas, portanto a pouca oscilação de pH nas diferentes fases não interferiu na degradação do corante.

Nesta pesquisa foram realizados ensaios de adsorção do corante índigo *blue* industrial e índigo carmim na EPU, material suporte utilizado, sob condições abióticas. Utilizou-se uma massa de espuma equivalente a 15 gramas, com 4 litros de solução de corante a 27 °C. Os resultados dos testes de adsorção estão apresentados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17 - Ensaio de adsorção do corante índigo *blue* no material suporte.

Tempo (min)	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	C ₀ -C _{eq} (mg/L)	Qte adsorvida (mg)
				C ₀ -C _{eq} x V
0	100,00	100,00	0,00	0,00
1	100,00	69,64	30,36	121,4
2	100,00	71,43	28,57	114,2
4	100,00	69,64	30,36	121,4
10	100,00	70,54	29,46	117,8
15	100,00	68,75	31,25	125,0
30	100,00	70,54	29,46	117,8

Condições do ensaio: Massa de espuma = 15 g, volume de solução = 4 L, T = 27 °C.

Fonte: Autora (2015).

Ao analisar os resultados da Tabela 17, verificou-se que o material suporte alcançou o ponto de saturação para o corante índigo *blue* em 30 min, o que resultou em uma capacidade máxima de adsorção de 0,1178 g de índigo *blue* em 15 g de EPU, ou seja, de 0,0078 g de corante/g de espuma suporte

Na Tabela 18 encontram-se os resultados do teste de adsorção para o corante índigo carmim, tendo-se verificado que o material suporte alcançou o ponto de saturação para em 10 minutos, de modo que a capacidade máxima de adsorção da EPU foi de 0,045 g de índigo carmim em 15 g de espuma de poliuretano, ou seja, de 0,0030 g de corante/g de espuma suporte.

Tabela 18 - Ensaio de adsorção do corante índigo carmim no material suporte.

Tempo (min)	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	Co-Ce(mg/L)	Qte adsorvida (mg) (Co-Ce) x V
0	101,07	101,07	0,00	0,00
1	101,07	100,36	0,71	2,84
2	101,07	97,74	3,33	13,32
3	101,07	96,78	4,29	17,16
4	101,07	96,06	5,01	20,04
6	101,07	95,58	4,49	17,96
8	101,07	92,72	8,35	33,40
10	101,07	89,72	11,35	45,40
60	101,07	99,41	1,66	6,64

Condições do ensaio: Massa de espuma = 15 g, volume de solução = 4 L, T = 27 °C.

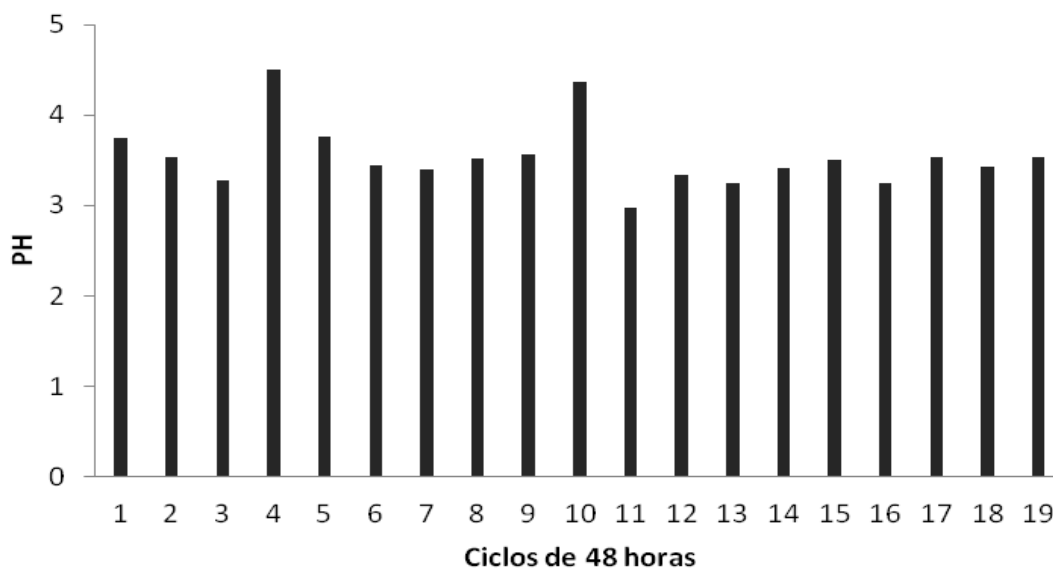
Fonte: Autora (2015).

Ao realizar o balanço de massa total de corante removida pelo sistema ao longo de todo o tempo de operação do reator, verificou-se uma remoção de 10,14 g de corante. Considerando-se a quantidade de 15 g de espuma presente no reator, haveria 0,676 g de corante para cada grama de material suporte, valor este muito superior à capacidade de adsorção da espuma de poliuretano, tanto em relação ao índigo *blue* quanto ao índigo carmim, respectivamente de 0,0078 g/g e 0,0030 g/g.

Assim, a adsorção no material suporte não foi o principal mecanismo de remoção do índigo carmim, indicando que a via principal de remoção de corante do meio, possivelmente, teria sido a biológica, ainda que não se tenha avaliado o percentual de corante adsorvido no biofilme.

Na Etapa II o valor mínimo de pH foi 2,98 (11º ciclo) e o máximo de 4,50 (4º ciclo, no entanto em todos os 19 ciclos os valores foram inferiores ao pH inicial de 5 (Figura 17), o que pode ter sido favorecido pela presença de glicose como cossubstrato, que favorece a formação de ácidos orgânicos no meio, resultando assim na diminuição do pH (RODRIGUES *et al.* 2007).

Figura 17 - Variação do pH no final dos ciclos reacionais do RBS durante a Fase II.



Fonte: Autora (2015).

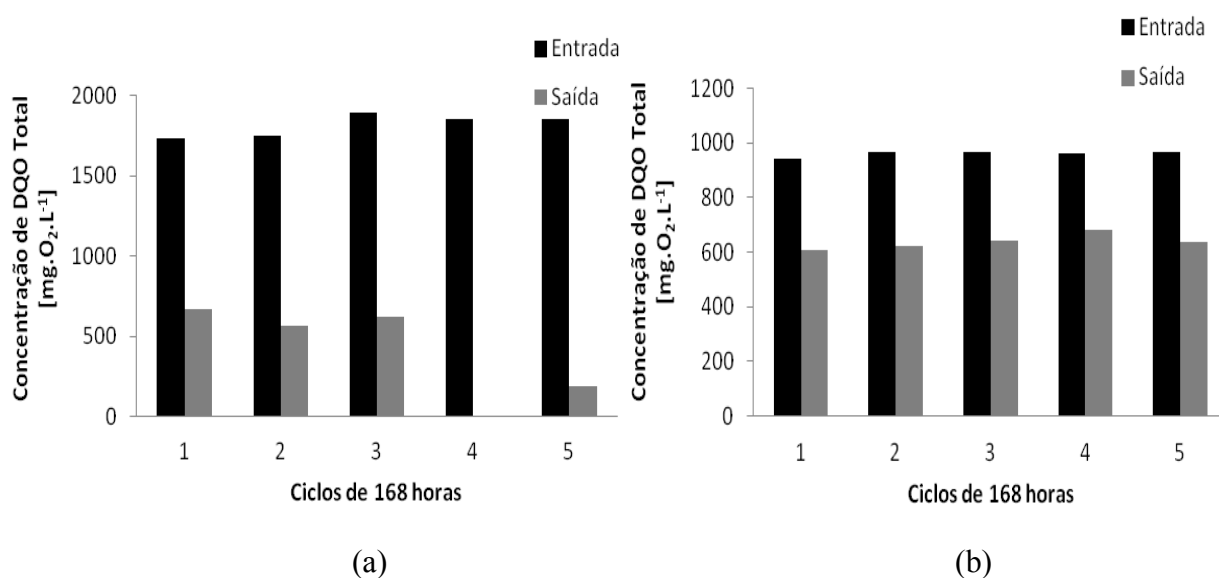
Ainda na Etapa II, o pH médio do efluente final dos ciclos de operação foi de 3,55.

Os valores de pH encontrados na presente pesquisa foram compatíveis com os encontrados na pesquisa de El- Rahim *et al.* (2009), os quais obtiveram pH 2 ao estudar a descoloração do corante violeta direto (500 mg.L⁻¹) por *A. niger* em tempos reacionais de 24 h, 48h e 72 horas.

Segundo Kumar *et al.* (2012) o pH ótimo para o crescimento fúngico, assim como para a remoção de corante têxtil ocorre na faixa entre pH 4 e 6. Além disso, os autores relataram que o pH é fator que exerce influência na carga elétrica da superfície da biomassa dos fungos, que, por sua vez influencia na adsorção de grupos carregados ou formas iônicas do corante na solução. Desta forma, pode-se justificar a obtenção de altas remoções de corante (média de 84,46%,) associados a níveis ácidos de pH.

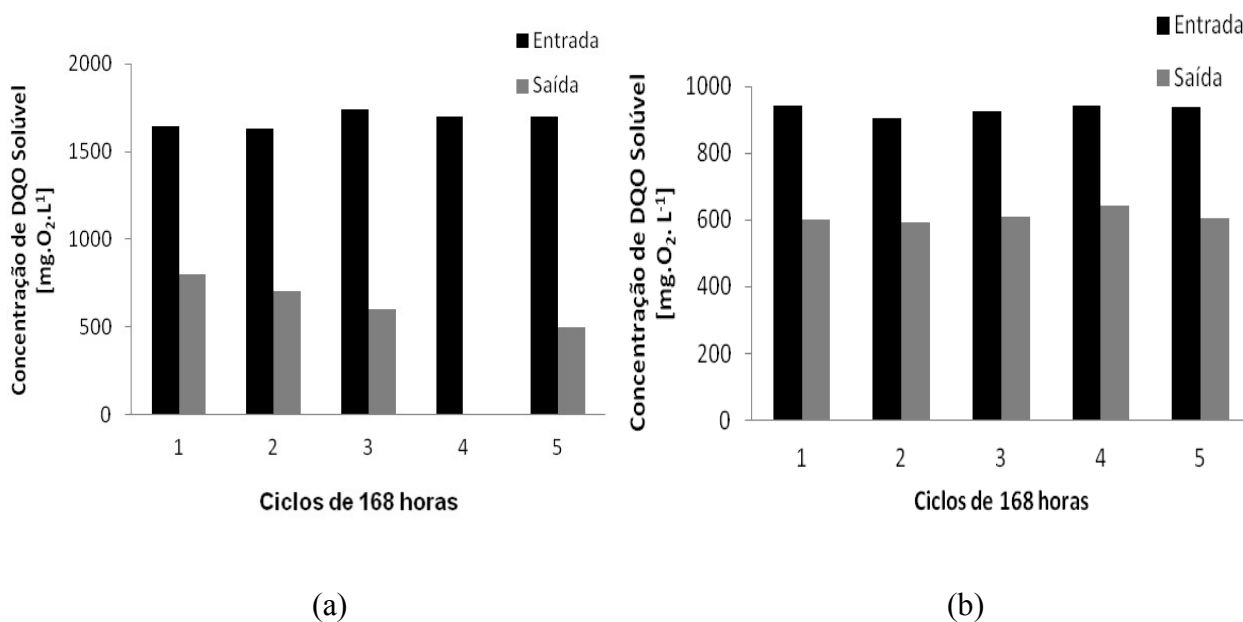
Em relação à matéria orgânica, a Figura 18 está representada a variação da concentração inicial e final referente à Etapa I da pesquisa para DQO total e na Figura 19, para DQO solúvel.

Figura 18 - Variação da concentração inicial e final de DQO total na Etapa I, nas Fases (a) I: presença de macronutrientes e (b) II: ausência de macronutrientes.



Fonte: Autora (2015).

Figura 19 - Variação da concentração inicial e final de DQO solúvel na Etapa I, nas fases I: (a) presença de macronutrientes e II: (b) ausência de macronutrientes.



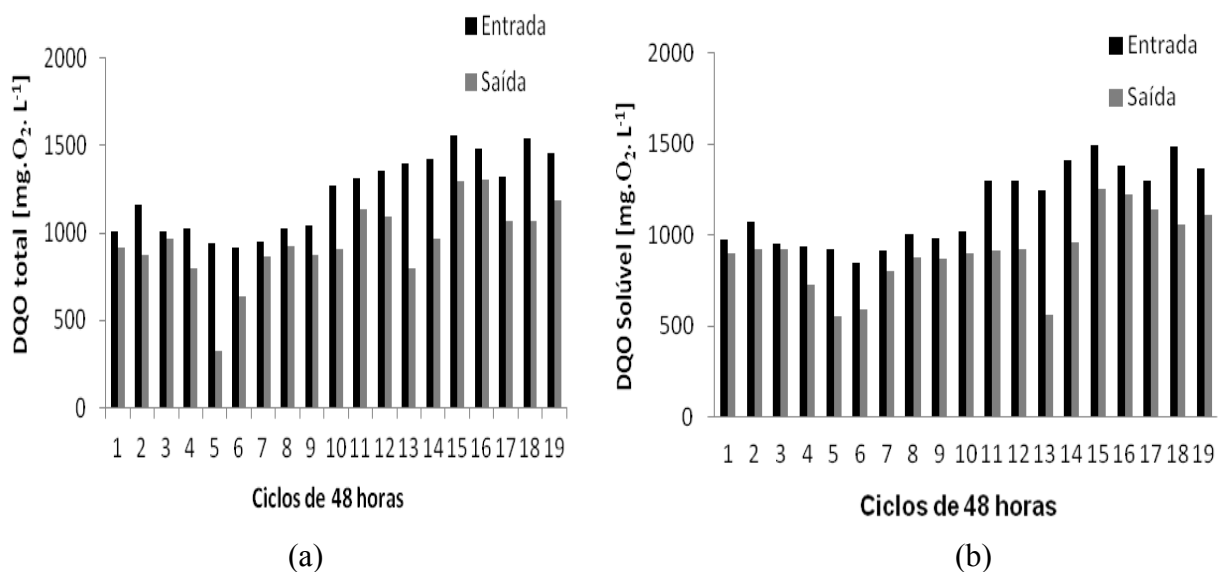
Fonte: Autora (2015).

Na Fase I da Etapa I, na presença dos macronutrientes, o percentual de remoção médio de DQO total na Fase I foi de 77,17%. O percentual máximo de remoção de matéria orgânica obtido foi de 99,98%, no 4º ciclo. As menores eficiências registradas quanto à remoção de DQO total ocorreram no 1º e 3º ciclos, as quais foram de 61,26% e 67,23%, respectivamente. Já na Fase II, com ausência de macronutrientes, a remoção média, em termos de DQO total, foi equivalente a 33,68% e a máxima, de 35,72% (2º ciclo), sendo a, mínima de 29,46% (4º ciclo).

Quanto à fração de matéria orgânica solúvel, a remoção média, referente à Fase I da Etapa I foi de 68,82%, com máxima de 99,99% obtido no 4º ciclo, equivalendo a 0,401 mg.L⁻¹ presente no efluente final. A eficiência mínima foi de 51,19% (1º ciclo). Na Fase II da Etapa I, quando os macronutrientes deixaram de ser adicionados ao afluente, a remoção média de DQO solúvel foi de 34,45%, com mínima de 31,92% (4º ciclo), resultando e concentração de matéria orgânica que variou de 942,40 a 641,62 mg.L⁻¹. A remoção máxima foi alcançada no 1º ciclo (36,31%), equivalente a 600,6 mg.L⁻¹ ao final do ciclo, cuja a entrada de matéria orgânica foi de 943,04 mg.L⁻¹.

Possivelmente, a presença dos macronutrientes influenciou para que fossem registradas altas remoções de matéria orgânica, pois em nível de remoção de corante, onde não havia os macronutrientes registrou maiores remoções. A variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Fase II estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Variação da concentração inicial e final de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Etapa II.



Fonte: Autor (2015).

Ao verificar a concentração de matéria orgânica no afluente e efluente do reator para a Etapa II registrou-se concentração média de DQO total afluente ao reator de 1219,74 mg.L⁻¹ com variações entre 915,05 e 1555,04 mg.L⁻¹, encontradas no 6º e 15º ciclos, respectivamente. No efluente, a remoção mínima (3,73%) foi obtida no 3º ciclo, resultando em 969,74 mg.L⁻¹ de matéria orgânica total. A eficiência máxima ocorreu no 5º ciclo (65,24%), equivalendo a concentração de matéria orgânica total de 374,54 mg.L⁻¹ no efluente.

Em relação à matéria orgânica solúvel, a concentração média afluente foi 1153,31 mg.L⁻¹ com a mínima de 850,11 mg.L⁻¹ (6º ciclo) e máxima de 1493,77 mg.L⁻¹ (15º ciclo). Na saída do reator a média de concentração de DQO solúvel foi de 906,05 mg.L⁻¹, mínima de 552,72 mg.L⁻¹ (5º ciclo) e máxima de 126,31 mg.L⁻¹ (15º ciclo).

A remoção média de matéria orgânica solúvel foi de 20,95%, a mínima de 2,70% (2º ciclo) e a máxima de 55,29% no 13º ciclo.

Ainda na Etapa II, no tocante às remoções de corante, os percentuais mais elevados destas em relação aos de remoção de matéria orgânica ocorreram, possivelmente, devido apenas à ruptura do grupo cromóforo (comprimento de onda 610 nm) e não de outros elementos da estrutura molecular do corante, indicando que a biodegradação da molécula do corante foi parcial, com presença de subprodutos formados no meio (MEKSI *et al.*, 2007).

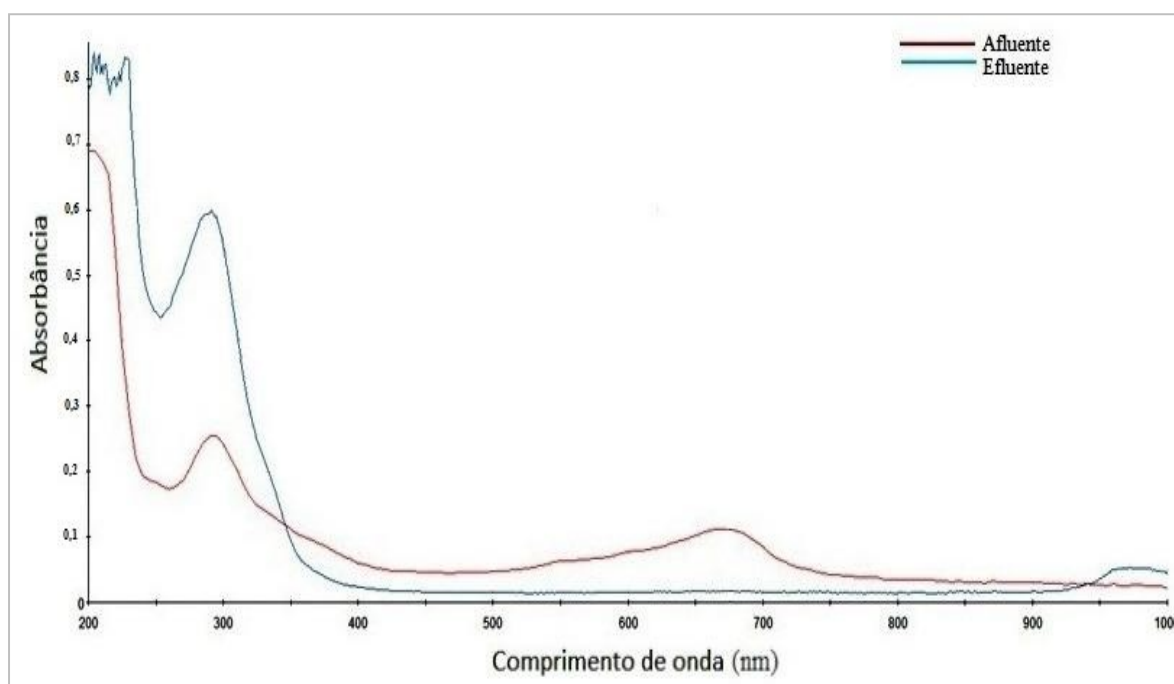
Assim, ao comparar a eficiência de remoção de corante alcançada na Fase II da Etapa I (sem adição de macronutrientes) com a obtida na Etapa II, observou-se que a eficiência de remoção de corante diminuiu de 95,89% para 86,46%, o que teria relação com o fato do tempo reacional ter diminuído de 168 h (sete dias) para 48 h, respectivamente, influenciando também em uma maior remoção de corante em detrimento da remoção de matéria orgânica nessa mesma etapa, pois conforme Sharari *et al.* (2013) os micro-organismos passaram a dispor de menor tempo para degradarem os subprodutos oriundos da ruptura da estrutura molecular do índigo.

Corroborando, Ali *et al.* (2008) comprovaram que quando a remoção de matéria orgânica não é muito elevada em comparação com as remoções de corante, há indicativo de possível fragmentação da estrutura molecular do corante, gerando no meio intermediários orgânicos não identificados, que contribuem com o valor da DQO remanescente. Estes autores apontaram a remoção máxima do corante ácido vermelho 151 (20 mg.L⁻¹) de

efluente têxtil sintético por *Aspergillus niger* de 95,71% , no tempo reacional de oito dias, em pH 5.

Nas Figuras 21 e 22 são apresentados os detalhamentos espectroscópicos das bandas de absorção do corante índigo *blue* na entrada e saída do reator, referente ao final das etapas.

Figura 21- Varredura do índigo *blue* industrial no afluente e efluente no 5º ciclo da Fase II, da Etapa I.

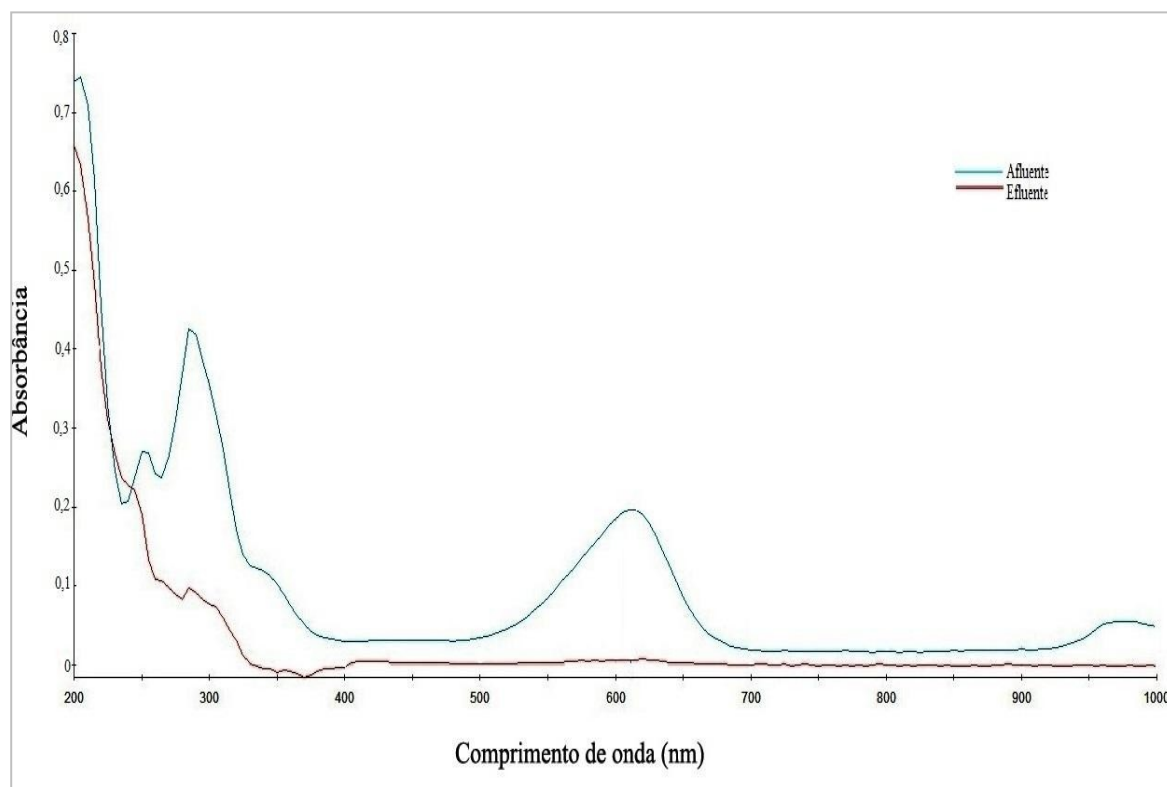


Fonte: Autora (2015).

Ao analisar a Figura 21, percebeu-se que houve forte diminuição da intensidade das bandas na região relativa ao grupo cromóforo do índigo industrial, o que ratificou os resultados obtidos, chegando-se, a remoção de 99,32%, mostrando assim, que houve degradação do corante no comprimento de onda do cromóforo (675 nm). Em ao primeiro pico, relativo ao anel benzeno também houve decréscimo, indicando a remoção pelo sistema, registrando 60% de degradação desses compostos aromáticos.

Na Figura 22 é apresentada a varredura feita para o afluente e efluente, no 17º ciclo da Etapa II, quando foi empregado corante índigo carmim, observando remoção total da banda a 610 nm.

Figura 22- Varredura do índigo carmim no afluente e efluente no 17º ciclo referente à Etapa II.

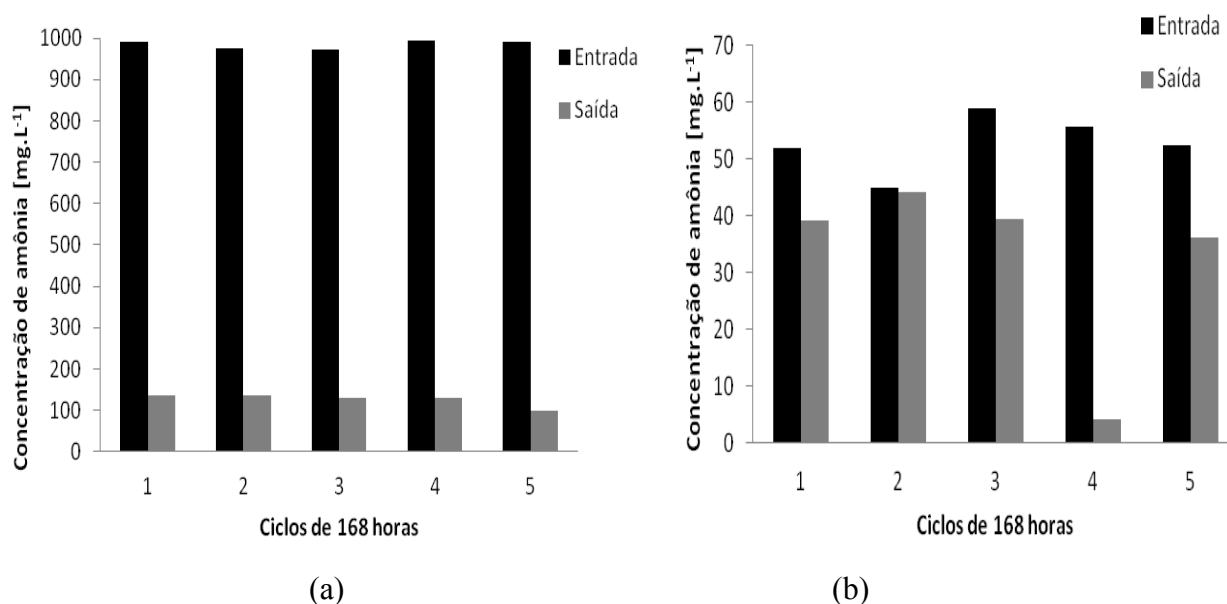


Fonte: Autora (2015).

Os valores referentes às remoções das formas nitrogenadas são apresentados em termos de amônia, nitrito e nitrato. Segundo Geisseler *et al.* (2010) o nitrogênio é utilizado pelos fungos a partir de compostos orgânicos e minerais, sendo a amônia a fonte preferida dos fungos e bactérias. Todavia, as formas oxidadas do nitrogênio como, nitrato e nitrito também são aproveitadas pelos fungos. É importante acentuar que essas formas de nitrogênio podem causar impactos maléficos ao corpo receptor, pois o nitrito pode favorecer o desenvolvimento exagerado da flora aquática, contribuindo para eutrofização do recurso hídrico (SANTANNA Jr. *et al.*, 2010).

Na Figura 23 é apresenta-se o comportamento da amônia ao longo da Etapa I.

Figura 23- Variação da concentração inicial e final de amônia na Etapa I, nas Fases I (a) presença de macronutrientes e Fase II (b) ausência de macronutrientes.



Fonte: Autora (2015).

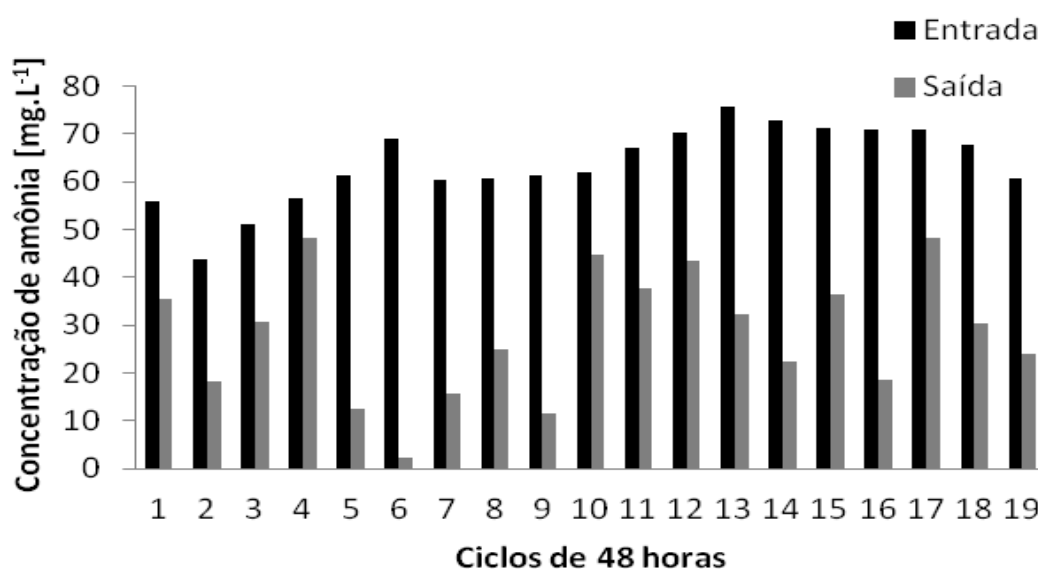
Na Etapa I, na fase em que ocorreu suplementação do meio com macronutrientes (Fase I) a concentração média de nitrogênio amoniacal, na entrada do reator foi de 984,82 mg.L⁻¹ com valor máximo de 994,08 mg.L⁻¹ (4º ciclo) e mínimo de 973,50 mg.L⁻¹ (3º ciclo). Após o tratamento biológico no reator de bateladas sequenciais com biomassa imobilizada de *A. niger* AN 400 a concentração média efluente de amônia foi de 126,65 mg.L⁻¹, sendo a concentração máxima de amônia no efluente de 137,63 mg.L⁻¹ (2º ciclo) e mínima de 98,83 mg.L⁻¹ (5º ciclo). Em todos esses ciclos citados, houve remoção das concentrações de amônia superiores a 80%, tendo seu ápice registrado no 5º ciclo (90,02%), sendo a média de 87,13% e a mínima de 85,88% (2º ciclo).

Para a Fase II da Etapa I (ausência de macronutrientes) a concentração média de nitrogênio amoniacal afluente foi de 52,74 mg.L⁻¹. No efluente a concentração média de amônia foi de 32,59 mg.L⁻¹, a máxima de 44,19 mg.L⁻¹ (2º ciclo), e a mínima de 4,10 mg.L⁻¹ (4º ciclo), sendo este último valor o único registrado na Etapa I que se enquadrou aos padrões exigidos para lançamento em corpos hídricos, conforme Resolução nº. 430 do CONAMA (2011) e Portaria nº. 111 da SEMACE (2011) que estabeleceram o limite

máximo de 20 mg.L^{-1} , em relação à amônia não ionizável, para o lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores.

Na Figura 24 são apresentadas as variações concentração de amônia no início e no final dos ciclos operacionais da Etapa II, com tempo reacional de 48 horas.

Figura 24 - Variação da concentração de amônia no RBS durante a Etapa II - com ciclos operacionais de 48 h.



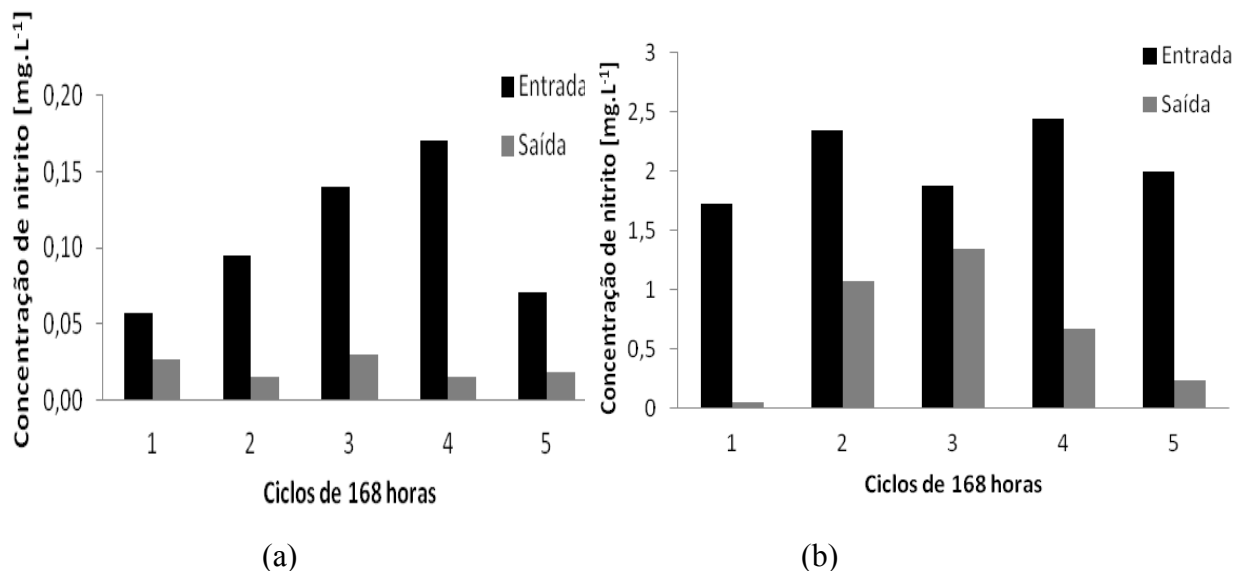
Fonte: Autora (2015).

Em relação à concentração de nitrogênio amoniacal no afluente do reator, na Etapa II, a mesma variou entre $43,75 \text{ mg.L}^{-1}$ (2º ciclo) e $75,70 \text{ mg.L}^{-1}$ (13º ciclo), tendo a média de $63,65 \text{ mg.L}^{-1}$. Ao término dos ciclos operacionais, a concentração média de nitrogênio amoniacal foi de $28,30 \text{ mg.L}^{-1}$, a máxima de $48,18 \text{ mg.L}^{-1}$ (4º ciclo) e a mínima de $2,28 \text{ mg.L}^{-1}$ (6º ciclo).

Ainda nesta etapa, o maior percentual de remoção de amônia ocorreu no 6º ciclo (96,70%), quando o efluente continha $2,28 \text{ mg.L}^{-1}$ de amônia, sendo portanto, aceitável nos padrões de lançamento de efluentes. Dentre os 19 ciclos, em seis destes foi produzido efluente final de acordo com o limite máximo de amônia estabelecido pelos órgãos competentes, com concentrações inferiores a 20 mg.L^{-1} (2º, 5º, 6º, 7º, 9º e 16º). Apenas em quatro ciclos, foram registrados valores superiores ao dobro do valor legal permitido no efluente final.

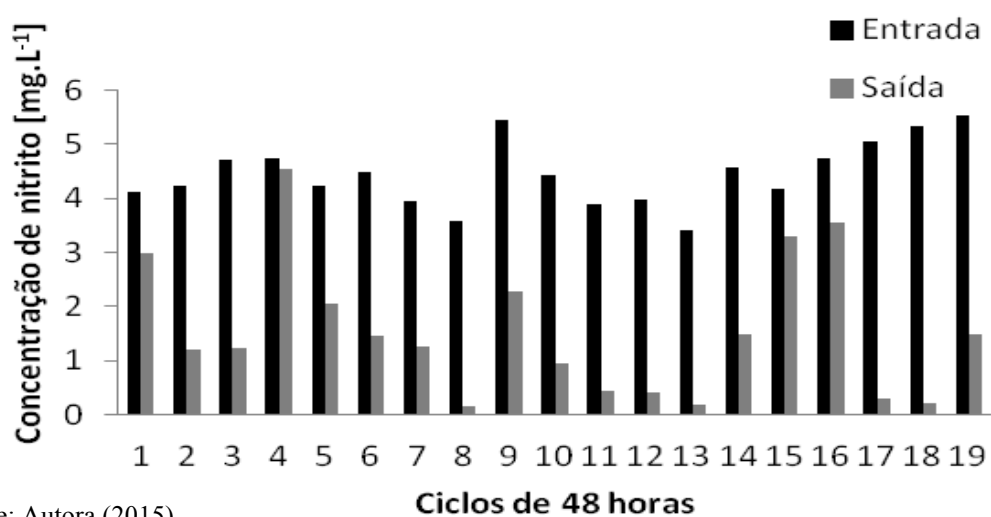
Quanto às variações das concentrações de nitrito no afluente e efluente do reator, os valores podem ser observados nas Figuras 25 e 26.

Figura 25- Variação da concentração inicial e final de nitrito na Etapa I, nas Fases (a) I: presença de macronutrientes e (b) II: ausência de macronutrientes.



Fonte: Autora (2015).

Figura 26 - Variação da concentração de nitrito no RBS durante a Etapa II.



Fonte: Autora (2015).

A concentração média de nitrito no início de cada ciclo operacional, na Fase I (Etapa I) foi de $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo a máxima de $0,17 \text{ mg.L}^{-1}$ (4º ciclo) e a mínima de $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ (1º ciclo). No final dos ciclos de operação, foram obtidos foi registrada concentração média $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$, com máxima $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ e mínima de $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$. A remoção máxima de nitrito ocorreu no 4º ciclo (91,18%), a mínima no 52,63% (1º ciclo) e a média de 76,25%, assim as remoções finais permaneceram constantes ao longo destes ciclos.

Já na Fase II (Etapa I), a concentração média de entrada no reator foi de $2,07 \text{ mg.L}^{-1}$, a máxima de $2,44 \text{ mg.L}^{-1}$ (4º ciclo) e a mínima de $1,73 \text{ mg.L}^{-1}$ (1º ciclo). Após o tratamento biológico, o percentual médio de remoção foi de 68,18%, o máximo de 97,39% (1º ciclo), resultando em uma concentração final de nitrito foi de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. O percentual mínimo de remoção de nitrito foi de 28,42% (3º ciclo), equivalendo a concentração de $1,34 \text{ mg.L}^{-1}$ no efluente final.

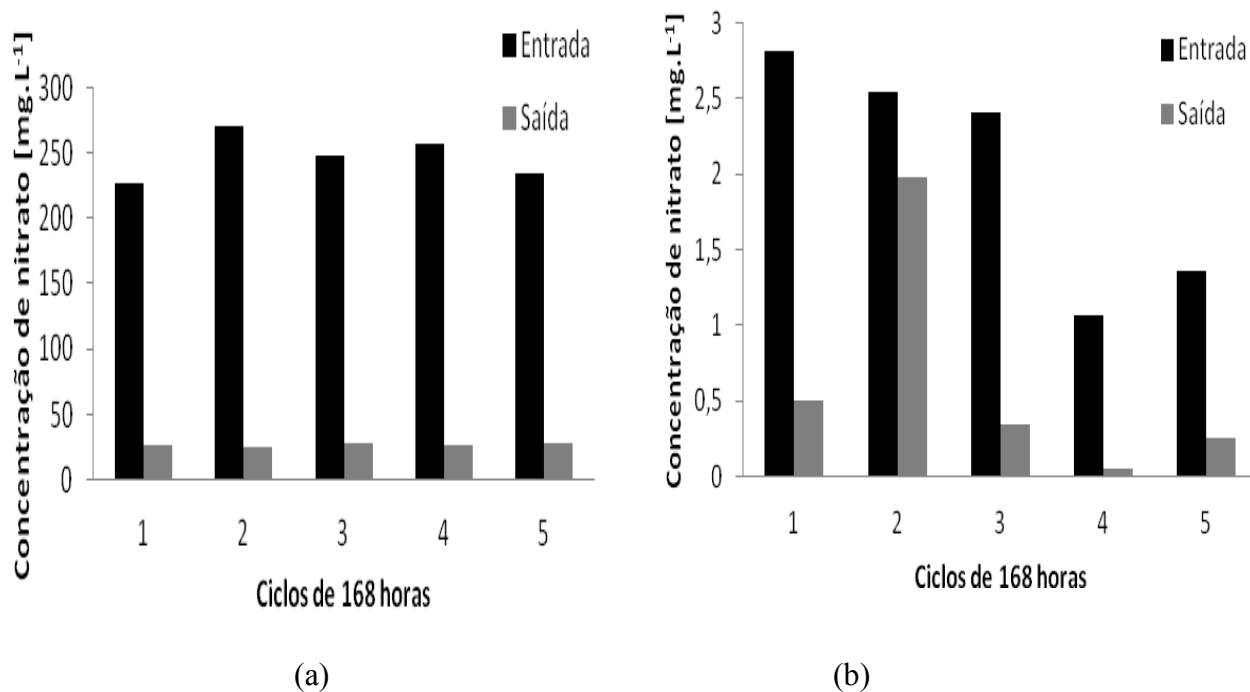
Na Etapa II, a concentração média de nitrito no afluente foi de $4,45 \text{ mg.L}^{-1}$, variando entre $3,40 \text{ mg.L}^{-1}$ (13º ciclo) a $5,50 \text{ mg.L}^{-1}$ (19º ciclo). Após o tratamento a remoção média foi de 65,60%, a máxima de 96,30 (18º ciclo) ainda restando ao efluente $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrito e a mínima 4,02% (4º ciclo) com $4,54 \text{ mg.L}^{-1}$. A menor concentração final foi de $0,16 \text{ mg.L}^{-1}$, no oitavo ciclo, e a maior concentração de nitrito no efluente foi de $4,54 \text{ mg.L}^{-1}$, no 4º ciclo.

Nas Figuras 27 e 28 são mostradas, respectivamente, as variações de nitrato no afluente e efluente do reator, na Etapa I (Fases I e II) e na Etapa II.

Na Fase I a concentração de nitrato no afluente variou de $270,80 \text{ mg.L}^{-1}$ (2º ciclo) a $226,32 \text{ mg.L}^{-1}$ (1º ciclo). Após o tratamento a remoção média foi de 89,13%, a máxima de 90,72% (2º ciclo) e a mínima de 88,26% (5º ciclo).

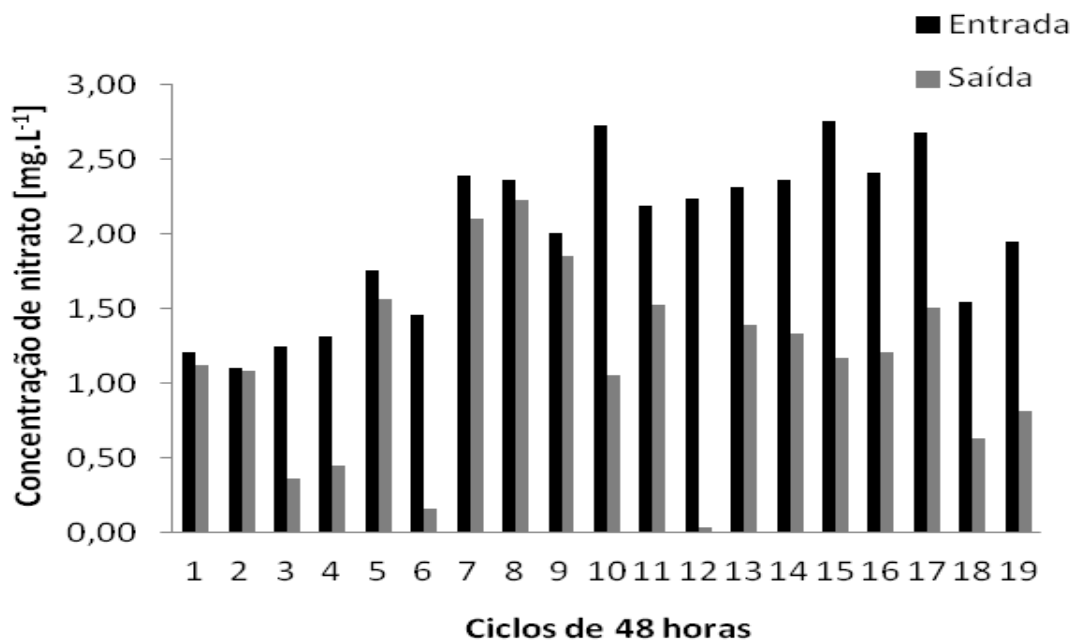
Na Fase II a concentração inicial foi de $2,82 \text{ mg.L}^{-1}$ (1º ciclo) a $1,07 \text{ mg.L}^{-1}$ (4º ciclo). A média de remoção de nitrato após o tratamento no RBS foi de 73,28%, a máxima de 95,23% e a mínima de 22,05%.

Figura 27 - Variação da concentração de nitrato no início e final dos ciclos operacionais da Etapa I, nas Fases (a) I: presença de macronutrientes e (b) II: ausência de macronutrientes.



Fonte: Autora (2015).

Figura 28 - Variação da concentração de nitrato no RBS durante a Etapa II.

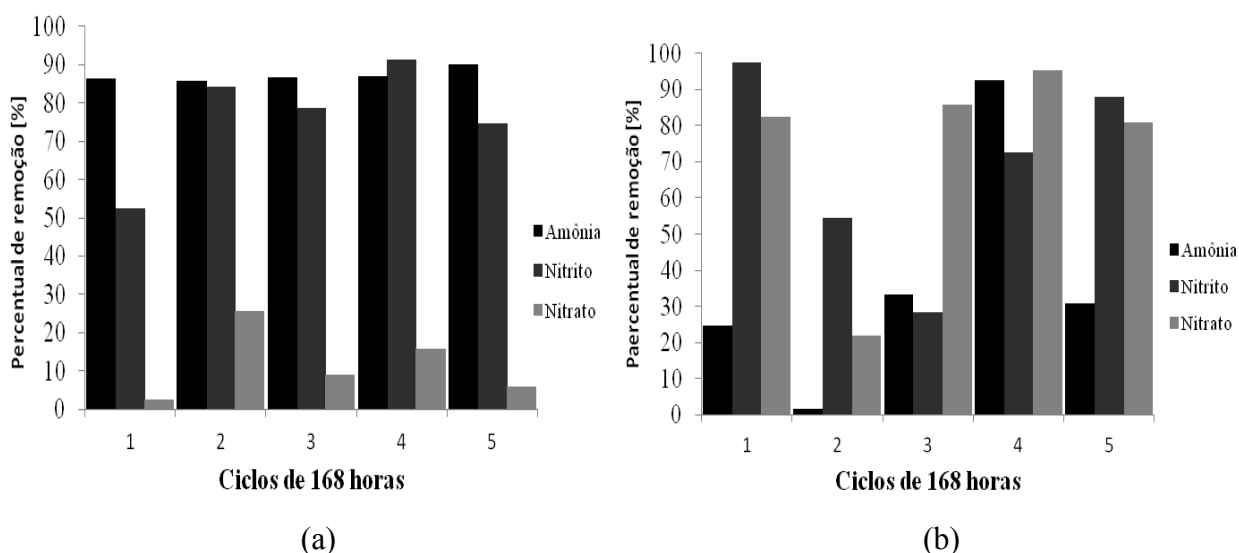


Fonte: Autora (2015).

Na Etapa II a concentração inicial de nitrato foi de 1,11 (2º ciclo) a 2,76 (15º ciclo). Na saída do reator, a maior remoção foi registrada no 12º ciclo, onde se obteve 98,44%, e a menor remoção foi cerca de 2% no 2º ciclo. Nesta etapa a remoção média foi de 42,84%. A amônia é a fonte preferencial a ser assimilada pelos fungos (GRIFFIN, 1994), sendo que no presente trabalho houve considerável remoção de nitrato, implicando na versatilidade do *Aspergillus niger* em consumir ambas as formas de nitrogênio.

Na Figura 29 estão representados os percentuais de remoção das frações nitrogenadas durante a Etapa I (Fases I e II) e, na Figura 30, para a Etapa II.

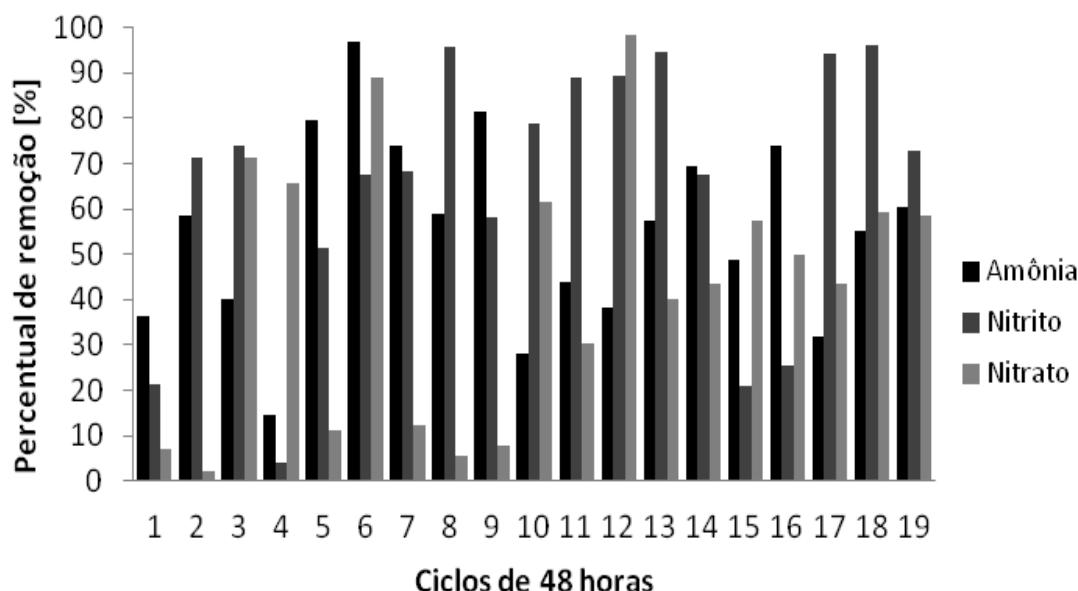
Figura 29 - Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBS durante os experimentos da Etapa I, (a) Fase I e (b) Fase II.



Fonte: Autora (2015).

Griffin (1994) afirmou que os fungos são capazes de assimilar simultaneamente amônia e nitrato, entretanto, a amônia é a fonte prontamente assimilável, fato este observado durante as etapas. Durante a Etapa I, o percentual médio de remoção foi de 87,13% (Fase I) e de 38,56% (Fase II), em relação ao nitrato o percentual para a Fase I e II foi de 89,13% e 73,28%, respectivamente. Já na Etapa II, conforme a Figura 29, sua média de remoção amoniacal foi de 55,08%, enquanto de nitrato foi de 42,82%.

Figura 30 - Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBS durante os experimentos da Etapa II.



Fonte: Autora (2015).

Kachlishvili *et al.* (2006) estudaram o efeito de diferentes fontes de nitrogênio (KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 e peptona), todas com concentração de 20 mM, na produção das enzimas Carboximetilcelulase (CMCase), Laccase, Manganese peroxidase (MnP), Xilanase e Celulase pelos fungos *Funalia trogii* IBB 146, *Lentinus edodes* IBB 363, *Pleurotus dryinus* IBB 903, e *P. tuberregium* IBB 624. Paralelamente aos testes com fontes de nitrogênio, foram realizados os controles, caracterizados pela ausência de nitrogênio. Os resultados mostraram que todos os fungos cresceram e apresentaram atividade enzimática significativa quando nenhuma fonte nitrogênio estava presente no meio. Contudo, todas as fontes nitrogênio testados estimularam o crescimento da biomassa fúngica de 89-137%, em comparação com o meio de controle, após 14 dias de incubação. Já a concentração de enzimas no meio variou e dependeu do fungo e do composto testado. Para a espécie *P. tuberregium* IBB 624, observou-se efeito positivo muito fraco de fonte adicional de nitrogênio no rendimento enzimático. Para *Funalia trogii* IBB 146, o KNO_3 e o NH_4NO_3 foram adequados para produção e acumulação das enzimas MCcase e Xilanase e Lacase, com a produção três vezes superior à verificada no meio de controle. A Peptona e o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foram as melhores fontes de nitrogênio para a produção de MCcase e xilanase

pelos fungos *Lentinus edodes* IBB 363 e *Pleurotus dryinus* IBB 903. A MnP não foi estimulada por fontes adicionais de nitrogênio. Os autores concluíram que as fontes adicionais de nitrogênio estimularam o crescimento fúngico e o rendimento na produção de enzimas variou em função das diferentes fontes testadas.

Silva (2012) avaliou o tratamento biológico de um efluente têxtil *in natura* pelo *Aspergillus niger* para a descoloração do corante índigo carmim em reatores em bateladas sequenciais no tempo reacional de 48 horas, Verificando a influência da presença de macronutrientes na descoloração. Na Etapa I a concentração de corante no afluente variou de 3 a 20 mg.L⁻¹, sendo acrescido ao meio, a glicose (3 g.L⁻¹) como cossustrato e fontes de nitrogênio ((NH₄)₂SO₄ e NaNO₃). Na Etapa II, a concentração de corante afluente variou de 5 a 19 mg.L⁻¹, mesma concentração de glicose, porém foram retiradas as fontes de nitrogênio. Na Etapa I, a média de remoção do corante foi de 55% contra eficiência média de 83% da Etapa II.

Ao comparar o trabalho de Silva (2012) com esta pesquisa, observou-se que a concentração do corante IC foi quatro vezes maior (100 mg.L⁻¹) em relação a maior concentração registrada (20 mg.L⁻¹). As fontes de nitrogênio adicionadas na Fase I, da Etapa I foram às mesmas empregadas por Silva (2012) e nas mesmas concentrações, porém a concentração de glicose utilizada como cossustrato na presente pesquisa foi inferior (1,0 g.L⁻¹) em todas as etapas. Observa-se que com uma concentração de glicose menor e uma maior concentração de corante, a remoção média de corante foi superior na Fase I em relação à Etapa I de Silva (2012), alcançando 78,52%, salientando-se tempo reacional superior. Já em relação à Etapa II, onde o tempo reacional foi o mesmo, a remoção foi semelhante (84,46%), todavia com gastos de cossustratos reduzidos e uma maior concentração de corante.

Chakraborty *et al.* (2013) avaliaram a descoloração de 25 mg.L⁻¹ do azo corante Vermelho do Congo pelo fungo de podridão *Alternaria alternata* CMERI F6. As fontes de carbono e nitrogênio foram testadas, individualmente, para melhorar a descoloração do corante, as quais foram: glicose, extrato de carne, extrato de levedura, peptona e bagaço de cana, todas na concentração de 5 g.L⁻¹. Foram estudados tempos reacionais variando de 32 a 48 horas. Os autores verificaram que os meios suplementados com extrato de levedura, glicose e peptona alcançaram 90%, 99,99% e 80% de descoloração do corante, respectivamente, nos tempos reacionais de 32, 36 e 48 horas, indicando que a glicose foi a

fonte de carbono eficaz para descoloração do meio pelo fungo entre as fontes de carbono utilizadas, seguido de extrato de levedura.

Ao se comparar os resultados da presente pesquisa com os de Chakraborty *et al.* (2013), observa-se que o percentual de remoção de corante, quando se utilizou a glicose como fonte de carbono, foi muito semelhante aos percentuais máximos obtidos por esta pesquisa durante as Etapas I e II (99,96%). Destaca-se que a estrutura molecular do corante Vermelho do Congo é mais complexa que a do corante índigo carmim, pois possui dupla ligação azóica, entretanto a concentração inicial de corante empregada nesta pesquisa foi 4 vezes superior (100 mg.L^{-1}).

Han *et al.* (2014) estudaram a remoção de nitrogênio de águas residuárias por meio da tecnologia de carvão ativado utilizado como meio suporte em um filtro anaeróbio. O percentual de remoção de nitrogênio foi 75,8% com concentração final de $0,32 \text{ mg.L}^{-1}$, o qual foi inferior ao observado nesta pesquisa.

4.3 Contagem do número de colônias.

O plaqueamento e a contagem de fungos e bactérias, realizados no término das Etapas I e II, revelaram a predominância dos fungos no biofilme do reator aeróbio de bateladas sequenciais. Durante a Etapa I foram realizadas duas contagens de colônias ao final do experimento, correspondendo a cada fase proposta. Na Fase I, a qual continha os macronutrientes, as diluições observadas para fungos e bactérias foram de 10^{-4} e 10^{-2} , respectivamente. Já na Fase II, onde os macronutrientes foram suprimidos as diluições observadas foram de 10^3 e 10^2 para fungos e bactérias, respectivamente. Na Etapa II a diluição observada para fungos foi de 10^{-4} e para bactérias de 10^{-2} .

Uma recomendação da *Food and Drug Administration* - FDA é a contagem de placas com somente de 25 a 250 colônias, entretanto muitos microbiologistas preferem placas entre 30 a 300 colônias (TORTORA *et al.*, 2012).

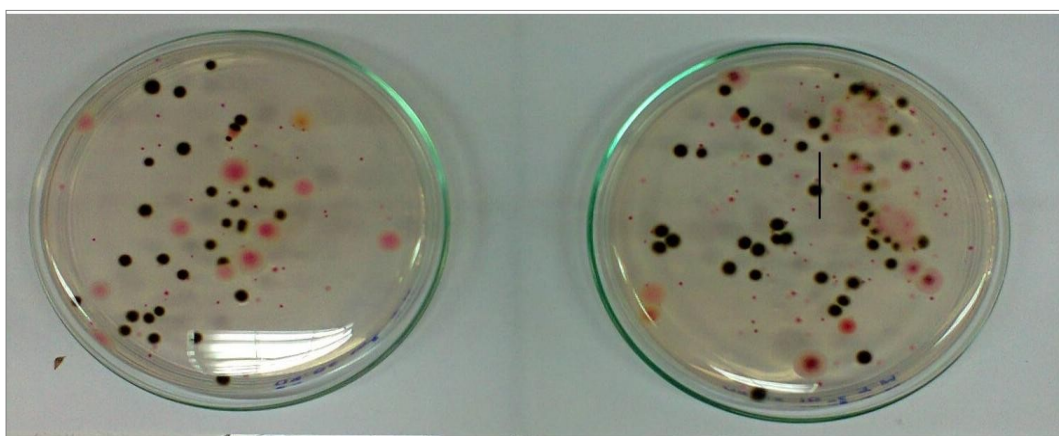
Na Tabela 19 está apresentada a concentração de micro-organismos, em unidade formadora de colônia (UFC) obtida nas Etapas I e II e na Figura 31 são apresentadas as respectivas placas contendo as colônias de fungos.

Tabela 19 – Contagem de micro-organismos ao final das Etapas I e II do RBS.

Micro-organismos	Etapa I		Etapa II
	Fase I	Fase II	
Fungos (UFC/mL)	$7,0 \times 10^5$	$4,6 \times 10^4$	$6,6 \times 10^5$
Bactérias (UFC/mL)	$4,9 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$

Fonte: Autora (2015).

Figura 31- Placas contendo colônias de fungos em crescimento a partir das amostras do biofilme retiradas no final das Etapas I e II.



Fonte: Autora (2015).

De acordo com a Tabela 20, na Etapa I a concentração de fungos na Fase I foi superior em relação à Fase II, indicando que a retirada dos macronutrientes foi limitante para seu crescimento neste tempo reacional de 168 horas. Entretanto, ao analisar a Fase II com a Etapa II, percebe-se que a concentração de fungos desta foi superior aquela, indicando que esses micro-organismos estariam aclimatados as condições nutricionais do meio, em relação aos tempos reacionais diferentes.

Segundo estudo de Gao *et al.* (2007) onde foi avaliada a limitações nutricionais (fontes de carbono e nitrogênio) do *Phanerochete Chrysosporium* na remoção do corante *Reactive Brilliant Red*. Os resultados mostraram que em cultivos onde a concentração limitante de nitrogênio há baixa probabilidade de contaminação por bactérias, contudo, em relação a limitação de fonte de carbono ocorre maior suscetibilidade de contaminação das mesmas.

Em geral, durante as etapas do sistema a concentração de fungos foi superior a das bactérias, deve-se ao fato de os fungos possuírem a capacidade de ajustamento aos

diversos tipos de meios (MORE *et al.*, 2010). Segundo Van Leeuwen *et al.* (2012), para a eficiência do processo de biorremediação, é importante a ação conjunta de fungos e bactérias, pois esses micro-organismos são os maiores decompositores encontrados na natureza, responsáveis pela mineralização de vários compostos recalcitrantes.

Embora houvesse a presença de bactérias, os fungos predominaram no biofilme do reator, endossando sua ação preponderante no tratamento do efluente têxtil, ainda que o consórcio formado tenha sido benéfico ao processo.

5. CONCLUSÕES

O *Aspergillus niger* predominou no biofilme, tendo sido o sistema eficiente nas remoções dos corantes índigos *blue* e carmim, presentes no efluente têxtil sintético, que simulou o efluente industrial de pós-tingimento, em todas as etapas da pesquisa.

A descoloração dos corantes estudados foi parcial em todos os ciclos das etapas propostas. Na Etapa I, os percentuais médios de remoção de corante, considerando a ruptura do cromóforo foram de: 78,52% (Fase I) e de 95,89% (Fase II). Para a Etapa II, a média de remoção foi de 84,46%.

As remoções de matéria orgânica, quantificadas pela DQO foram superiores na Fase I da Etapa I (média de 68,82% para a DQO solúvel e 77,17% em relação à DQO total). Sendo assim, registrada a máxima remoção do sistema superior a 99,00% tanto para a DQO solúvel, quanto para a DQO total e a mínima de 51,19% e 61,26%, respectivamente.

Na Fase II da Etapa I a remoção média foi de 34,45% e 33,68% para a DQO solúvel e total, respectivamente. Similarmente, na Etapa II, a remoção média de DQO solúvel foi de 20,95% e a DQO total de 22,23%, no entanto esta teve tempo reacional inferior àquela, o que, aliado ao fato da ausência de macronutrientes no afluente, pode ter exercido efeito negativo sobre a produção de enzimas fúngicas, o que diminui a eficiência do reator.

No tocante à remoção biológica dos compostos nitrogenados, na Etapa I, a média foi de 87,13% na Fase I e 36,56 na Fase II. Em relação à Etapa II as remoções médias destes compostos foram superiores, sendo a remoção média de amônia de 55,08%,

A remoção média de nitrato na Etapa I foi 11,83% e 73,28% nas Fases I e II, respectivamente e na Etapa II de 42,84%. No que se refere às remoções de nitrito, em todas as etapas, a média foi superior a 60%.

O efluente do reator se manteve ácido com o pH entre 3 a 6.

Os resultados do teste de adsorção dos corantes nas espumas de poliuretano, utilizadas como material suporte para o crescimento do biofilme, ratificaram que o principal mecanismo de remoção do corante não foi por adsorção no material suporte, visto que a massa adsorvida, tanto de corante *blue* quanto de carmim, no material suporte foi inferior à capacidade total de adsorção do corante pelo referido material.

A ação biológica foi provavelmente o mecanismo determinante para a remoção do corante, o que foi endossado pelo fato dos fungos terem sido capazes de crescer e se

reproduzir utilizando o substrato proposto, conforme contagem do número de colônias que indicou o predomínio dos fungos no biofilme no interior do reator em detrimento às bactérias.

REFERÊNCIAS

- ABIT- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Site**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em: 20 Julho 2014.
- AHLSTRÖM, L. H. Determination of Banned Azo Dyes in Leather. Tese do departamento de Química Analítica, Universidade Lund, Sweden, 2007.
- ALBADARIN, A. B; MANGWANDI, C; AL-MUHTASEB A. H; WALKERA G. M; ALLENA S. J; AHMADA M. N. M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, n.1, p.193–202, 2012.
- AL-GHOUTI, M.A; KHRAISHEH, M.A.M; ALLEN, S.J; AHMAD, M.N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n 3, p. 229–238, 2003.
- ALI, N.; IKRAMULLAH.; LUTFULLAH, G.; HAMEED, A.; AHMED, S. Decolorization of Acid red 151 by *Aspergillus niger* SA1 under different physicochemical conditions. **World J. Microbiol. Biotechnol.**, v.24, n.7, p. 1099–1105, 2008.
- ALI, N.; EL-MOHAMEDY, R. Microbial Decolourization of textile waste water. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, p. 117-123, 2012.
- ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317–322, 2014.
- ALMEIDA, V. C.; VARGAS, A. M.; GARCIA, J. C.; LENZI, E.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J. Simultaneous determination of the textile dyes in industrial effluents by first-order derivative spectrophotometry. **Analytical Sciences**, v. 25, n. 4, p. 487-492, 2009.
- ANASTASI, A.; PARATO, B.; SPINA, F.; TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; VARESE, C. Decolourization and Detoxification in the fungal treatment of textile wastewaters from dyeing processes. **New Biotechnology**, v. 29, n. 01, p. 38-45, 2011.
- ANDRADE, M. V. F.; CUNHA, A. L.; MÁXIMO, H. O.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Influência da concentração de cosubstrato na remoção de corante azo e produção de manganês peroxidase**. In: VI Congresso Norte e Nordeste de pesquisa e Inovação– CONNEPI– Natal- RN (**Anais eletrônico**), 2011.
- APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. American Water Work Association, Water Environment Federation. Washington: 2012.
- AYED, L.; MAHDHI, A.; CHEREF, A.; BAKHROUF, A.; Decolorization and degradation of azo dye Methyl Red by an isolated *Sphingomonas paucimobilis*: biotoxicity and metabolites characterization. **Desalination**., n. 274, p. 7–272, 2011.

BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Anaerobic Degradation of textile dye bath effluent using *Halomonas sp.* **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6365-6369, 2011.

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

BEN TICHA, M.; MEKSI N; DRIRA N; KECHIDA M; MHENNIA M.F. A promising route to dye cotton by indigo with an ecological exhaustion process: A dyeing process optimization based on a response surface methodology. **J. Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 350– 358, 2013.

BEN YOUNES S.; ELLOUZE, M.; SAYADI, S. A comparative study of an industrial effluent treatment using enzymatic and alkaline adapted consortium assays. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 88, p. 563–571, 2012.

BEN YOUNES, S; SAYADI, S. Detoxification of Indigo carmine using a combined treatment via a novel trimeric thermostable laccase and microbial consortium. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. v. 87, p. 62–68, 2013.

BERDICK, M. Safety of food colors. **Nutritional toxicology**. New York: Academic Press, v.1, p. 83-434, 1982.

BERGSTEN-TORRALBA, L.R.; NISHIKAWA, M.M; BAPTISTA, D.F; MAGALHÃES, D.P; DA SILVA, M. Decolorization of different textile dyes by *Penicillium simplicissimum* and toxicity evaluation after fungal treatment. **Journal of Microbiology**, v. 40, p. 808–817, 2009.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: a review. **J. Chem. Eng.**, v. 157, p. 96–277, 2010.

BITTON, Gabriel. **Wastewater Microbiology**, 3rd. Edition, Wiley-Liss, Hoboken, N.J. 746 pp. 2005.

BLACKBURN, R.; BECHTOLD, T.; JO, P. The development of indigo reduction methods and pre-reduced indigo products. **Coloration technology**, v. 125, p. 193-207, 2009.

BURATINI, S. V. Biodegradação. In. ZAGATTO, P.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações**. 2 ed, São Carlos, p. 89-116, 2008.

BURGER, S.; STOLZ, A. Characterisation of the flavin-free oxygen-tolerant azoreductase from *Xenophilus azovorans* KF46F in comparison to flavin-containing azoreductases. **Appl Microbiol. Biotechnol.**, v. 87, p. 2067–76, 2010.

CARDOSO, G. B. **Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azocorante Preto de Diresul**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade de Tiradentes, Aracaju, SE, 84p., 2010.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 29, p. 983-989, 2006.

CERVELIN, P. C. Avaliação da remoção do corante comercial Reativo Azul 5G utilizando macrófita *Salvinia sp.* Dissertação(pós-graduação em Engenharia Química) da Universidade do Oeste do Paraná. Toledo-Paraná, 106p, 2010.

CHACKO, J. T.; SUBRAMANIAM, K. Enzymatic degradation of azo dyes: a review. **J. Environ. Sci.**, v. 1, p.1250-1260, 2011.

CHAKRABORTY, S.; BASAK, B.; DUTTA, S.; BHUNIA, B.; DEY, A. Decolorization and biodegradation of Congo Red dye by a novel white rot fungus *Alternaria alternata* CMERI F6. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 662–666, 2013.

CHAVES, K. O.; MONTEIRO, C. R. L.; MUNIZ, C. R.; GOMES, R. B.; BUARQUE, H. L. B. Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *Aspergillus niger*. **Eng. sanit. ambient.**, v.13, p. 351-355, 2008.

CHULHWAN, P.; LEE, Y.; KIM, T.H.; LEE, B.; LEE, J.; KIM, S. **J. Microbiol. Biotechnol.** v.14, n. 6, p. 1190, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº. 357 de 17 de Março de 2005**. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res357005.pdf>> Acesso em 26 nov. 2013.

COSTA, A. F. S. Aplicação de Tratamentos biológicos e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturarias industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 100p, 2008.

COREIA, A. N.; RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, S. N.; LIMA-NETO, P.; MASCARO, L. H.; MATOS, R.; SOUZA, E. C. P.; LANZA, M. R. V. Eletrodegradação de Ponceau 2R utilizando ânodos dimensionalmente estáveis e Ti/Pt. **Química Nova**, v.36, n.1, p. 85-90, 2013.

CNI- Confederação Nacional da Indústria. **Site**. Disponível em: <[http://www.portaldaindustria.com.br](http://www.http://www.portaldaindustria.com.br)>. Acesso em: 19 Nov 2013.

CUNICO, P., MAGDALENA, C.P., CARVALHO, T.E.M, et al. Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão, **2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2009.

DÖNMEZ, G.; TAŞTAN, B. E.; ERTUĞRUL, S. Effective bioremoval of reactive dye and heavy metals by *Aspergillus versicolor*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 870–876, 2010.

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

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

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. 2 ed. Revisada e ampliada. Caxias do Sul, EDUCS, 2010.

ETAD. Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments. <<http://www.etad.com/>>. Acesso em 12 de Agosto de 2013.

FIGUEROA, L. I. C.; MARTORELL, M. M.; PAJOT, H. F. Dye-decolourizing yeasts isolated from Las Yungas rainforest dye assimilation and removal used as selection criteria. **Int. Biodeter. Biodegr.**, v. 66, p. 25–32, 2012.

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

FORGAS, F.; CSERHATI, T.; OROS, G. Remoção de efluentes corantes sintéticos: a review, **Environ.** v. 30, p. 953-971, 2004.

FOO K.Y; HAMEED B.H. Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p.792–795 January 2011.

GAO, D.; WEN, X.; QIAN, Y. Comparative study on using carbon or nitrogen limited medium to culture white hot fungi for reactive brilliant red dye K-2BP decolorization under non-sterile conditions. **Sci. China .Ser B-Chem.**, v. 50, p. 718-724, 2007.

GARCIA-MONTANO, J.; RUIZ, N.; MUNOZ, I.; DOMENECH, X.; GARCIA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F.; PERAL, J. Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. **Journal of Hazard Materials.**, v. 138, p. 218–225, 2006.

GARFIELD, S. **Mauve: how a man invented a color that changed the world**. Londres, Faber and Faber Limited, 2000.

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

GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z.W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability – a review. **Toxicology Letters**, v. 151, n. 1, p. 203- 210, 2004.

GOMES, L.; MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A.J.; BRAZ, J. **Chem.Soc.**, v.22, n. 7, p. 223, 2011.

GONZALEZ, G. L. V.; ESCAMILLA, S. E. M. Reactive red azo dye degradation in a UASB bioreactor: mechanism and kinetics. **Eng. Life. Sci.**, v. 9, p. 311–6, 2009.

GOVINDWA, S.P; KABRA, A. N.; KHANDARE, R. V. Development of a bioreactor for remediation of textile effluent and dye mixture: A plantebacterial synergistic strategy. **Water Research**, v. 47, p. 1035-1048, 2013.

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

GRINHUT, T.; SALAME, T. M.; CHEN, Y.; HADAR, Y. Involvement of ligninolytic enzymes and Fenton-like reaction in humic acid degradation by *Trametes sp.* **Appl Microbiol. Biotechnol.**, v. 91, p. 1131–40, 2011.

GUIBAL, E.; ROUSSY, J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, n. 1, p. 33-42, 2007.

GUPTA V. K; JAINB R; VARSHNEY S. Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 312, Issue 2, 15, Pages 292–296, August 2007.

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

HAN, H. ZHAO, Q.; HOU, B. ZHUANG, H.; JIA, S.; FANG F. Nitrogen removal from coal gasification wastewater by activated carbon technologies combined with short-cut nitrogen removal process. **Journal of environmental sciences**, v. 26, n. 11, p. 2231-2239, 2014.

HASHEMIAN, S.; MIRSHAMSI, M. Kinetic and thermodynamic of adsorption of 2-picoline by sawdust from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 2010–2015, 2012a.

HASHEMIAN, S.; SALIMI, M. Nano composite a potential low cost adsorbent for removal of cyanine acid. **Chemical Engineering Journal**, v.188, p.57–63, 2012b.

HASHEMIAN, S.; SADEGHI B; MANGELI M. Hydrothermal synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n. 25 , p. 423–427, 2015.

HASSEMER, M. E. N. Oxidação Fotocatalítica – UV/H₂O₂ – para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

IDRIS, A., HASHIM, R., RAHMAN, R. A., AHMAD, W. A., IBRAHIM, Z., ABDUL RAZAC, P. R., MOHD ZIM, H., BAKAR, I. Application of Bioremediation Process for Textile Wastewater Treatment Using Pilot Plant, **International Journal of Engineering and Technology**, v. 4, n.2, p. 228-234, 2007.

IMEI- Instituto de Estudos e Marketing. Site. Disponível em: <<http://www.iemi.com.br>> Acesso em: 14 Março 2014.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de *Azadirachta indica* como Adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

JADHAV, S. U.; JADHAV, M. U.; KAGALKAR, A. N.; GOVINDWAR, S. P. Decolorization of Brilliant Blue G dye mediated by degradation of the microbial consortium of *Galactomyces geotrichum* and *Bacillus sp.* **J. Chin. Ins.t Chem. Eng.**, v. 39, p. 563–70, 2008.

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.

KACHLISHVILI, E.; PENNINCKX, M. J.; TSIKLARI, N.; ELISASHVILI, V. Effect of nitrogen source on lignocellulolytic enzyme production by white-rot basidiomycetes under solid-state cultivation. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 22, n. 4, p.391-397, 2006.

KARP, S. G., WOICIECHOWSKI, A. L., SAAR, J. H. Isolamento e Identificação de Microrganismos Envolvidos na Descoloração Biológica de Corantes Têxteis. **Simpósio Nacional de Bioprocessos (SINAFERM)**, Curitiba, PR, Brasil, 29-01, julho-agosto, 2007.

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

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, p. 1056 - 1062, 2009.

KHOUNI, I.; MARROT, B.; AMAR, R. B. Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium. **Sep. Purif. Technol.**, v. 87, p. 110–119, 2012.

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

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 195-202, 2006.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, S. G. M. N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. Rice husk ash as an ineffective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p. 710-720, 2009.

LANG .W; SIRISANSANEYAKULB S; NGIWSARA L; MENDES S; MARTINS L.O; OKUYAMA M; KIMURA A. Characterization of a new oxygen-insensitive azoreductase from *Brevibacillus laterosporus* TISTR1911: Toward dye decolorization using a packed-bed metal affinity reactor. **Bioresource Technology**, v.150, p. 298–306, 2013.

MAGALHÃES, D. P. Avaliação de um sistema de análise de imagem em tempo real para monitoramento de efeito tóxico no comportamento natatório do peixe *Danio Rerio*. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área da Saúde) – Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP/FIOCRUZ), Rio de Janeiro- RJ, 67p. 2007.

MARINHO, G. M.; RODRIGUES, K. A. Fungos e águas residuárias industriais: nova tecnologia. Coordenação Laboratório de Tecnologia Ambiental do IFCE – Recife: Imprima, 2012.

MEIER, T.R.W., MATTHEI, A.C., DAVIS, R. Remoção de corantes têxteis por adsorção: resultados utilizando lodo seco ativado como adsorvente. In: **Anais do III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica**, UTFPR, Paraná, 2011.

MENG X, LIU G, ZHOU J, FU Q.S, WANG G. Azo dye decolorization by *Shewanella aquimarina* under saline conditions. **Bioresour Technol**, v.11, n. 4, p.95–101, 2012.

MEKSI, N.; KECHIDA, M.; MHENNI, F. Cotton dyeing by indigo with the borohydride process: Effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, p. 187– 193, 2007.

MEKSI, N.; BEN TICHA, M.; KECHIDA, M.; MHENNI, M.F. Using of ecofriendly α -hydroxycarbonyls as reducing agents to replace sodium dithionite in indigo dyeing processes. **J. Clean. Prod.** v. 24, p.149-158, 2012.

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

MISAL, S. A.; LINGOJWAR, D. P.; SHINDE, R. M.; GAWAI, K. R. Purification and characterization of azoreductase from alkaliphilic strain *Bacillus badius*. **Process Biochem.** v. 46, p. 1264–9, 2011.

MOHANA, S.; DESAI, C.; MADAMWAR, D. Biodegradation and decolourization of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 333–339, 2007.

MOHAMED E. M.; GEHAN, M. N.; NABILA M. EL-MALLAH. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS), **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, 994–1002, 2014.

MOHAMMADIAN, F. M.; MESDAGHINIA, A. R.; NADDAFI, K.; NASSERI, S.; YUNESIAN, M.; MAZAHARI, A. M.; REZAIE, S.; HAMZEHEI, H. Optimization of reactive blue 19 decolourization by *Ganoderma sp* using response surface methodology. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 7, p. 35 – 42, 2010.

MONTAZER M; MARYAN A. S. **J. Appl Polym. Sci.**, v 110, p.3121–3129, 2008.

MOUSSAVI G.; MAHMOUDI M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, **J. Hazard. Mater.**, v. 168, 806–812, 2009.

MUTHUKUMAR, M.; SELVAKUMA, N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 221–228, 2004.

MYCOBANK, International Mycological Association. Disponível em: <<http://www.mycobank.org>>. Acesso em jan. 2015.

NASUHA, N.; HAMEED B. H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 783–786, 2011.

OBÓN, J. M.; CASTELLAR, M. R.; CASCALES, J. A.; FERNANDES-LOPEZ, J. A. Assessment of the TEAC method for determining the antioxidant capacity of synthetic red food colorants. **Food Research International**, v. 38, p. 843-845, 2005.

OEKO-TEX ASSOCIAÇÃO. <<http://www.oeko-tex.com/>>. Acesso em 18 de Agosto de 2013.

OSUGI, M. E.; RAJESHWAR, K.; FERRAZ, E. R. A.; DE OLIVEIRA, D. P.; ARAUJO, A.R.; ZANONI, M. V. B. Comparison of oxidation efficiency of disperse dyes by chemical and photoelectrocatalytic chlorination and removal of mutagenic activity. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2086-2093, 2009.

PAPADOPOULOU, K. A.; KALAGONA, I. M. A.; PHILIPPOUSSIS, A. B.; RIGAS F. A. Optimization of fungal decolorization of azo and anthraquinone dyes via Box-Behnken design. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 77, p. 31-38, 2013.

PEREIRA, M. A.; ALVES, A. A.; AZEREDO, J.; MOTA, M. AND OLIVEIRA, R. Influence of fisico-chemical properties of porous microcarriers on the adhesion of a anaerobic consortium. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 24, p. 181-186, 2011.

PHUGARE, S.; PATIL, P.; GOVINDWAR, S.; JADHAV, J. Exploitation of yeast biomass generated as a waste product of distillery industry for remediation of textile industry effluent. **Int Biodeter Biodegr.**, v. 64, p. 716-26, 2010.

RAJEE, O.; PATTERSON, J. Decolorization of azo dye (Orange MR) by na autochthonous bacterium *Micrococcus sp.* DBS 2. **Indian J. Microbiol.**, v. 51, p. 159-63, 2011.

RODIER, J. **L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux residuais, eaux de mer**. 5. ed. Paris: Dunod, v.1, 1975.

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.

RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M.; ZAIAT, M.; SANTAELLA, S. T. Influência da glicose sobre o consumo de fenol por *Aspergillus niger* AN 400 em reatores em batelada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 222-228, 2007.

RODRIGUES, K.; SILVA, K. M.; MARINHO, G.M.; LIMA, PAULO.; 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, 2011.

ROYER, T.V.; DAVID, L.E.; GENTRY, C.A.; MITCHELL, K.M.; STARKS, H.T.; WHILES M.R. Assessment of chlorophyll-a as a criterion for establishing nutrient standards in the streams and rivers of Illinois. **Journal of Environmental Quality**, v.37, p. 437-447, 2008.

RYBERG, K. **Contact allergy to Textile Dyes- clinical and chemical studies on disperse dyes**. Tese de doutorado (Departamento de dermatologia), Universidade Lund, Sweden, 2009.

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

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

SALVI, M.B. Fungos basidiomicetos em biorremediação. Instituto de Botânica de São Paulo – Programa de Pós Graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente, São Paulo, 83p, 2011.

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

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **J.Chem. Eng.**, v. 42, p. 138–57, 2011.

SARY,R.; HAFEZ,A.; KHEDR, M.; EL-HASSANIN,A. **Desalination**, v.212, nº 165, 2007.

SILVA, J. H.; MONTEIRO, R. T.; Degradação de xenobióticos por fungos filamentosos isolados de areia fenólica. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 669-674, 2009.

SECU, M. S; CREȚESCU I.; PETRESCU, S. An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. **Desalination**, v. 277, p. 227-235, 2011.

SENTHILKUMAR , S. ; PERUMALSAMY, M.; PRABHU, H. Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* on synthetic dye bath effluent containing Amido black 10B. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2011.

SILVA, F. V. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em reator contínuo do tipo labirinto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2007.

SILVA, J. H.; MONTEIRO, R. T.; Degradação de xenobióticos por fungos filamentosos isolados de areia fenólica. Parte da tese de Mestrado. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 24, p. 669-674, 2009.

SILVA, K. M. L. **Tratamento de efluente têxtil in natura por *Aspergillus niger* AN 400 inoculado em reator em bateladas sequenciais**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará – PGTGA/IFCE, 2012.

SINDITÊXTIL SP - SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**, 2009. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/guia_textil.pdf> Acessado em: julho de 2014.

SINGH, R.P.; SAROJ, S.; KUMAR, K.; PARREK, N.; PASAD, R. Biodegradation of azo dyes Acid Red 183, Direct Blue 15 and Direct Red 75 by the isolate *Penicillium oxalicum* SAR-3. **Chemosphere**, v. 107, p. 240–248, 2014.

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

SUGUMAR, S.; THANGAM, B.; BIODEN, Z. A database of biodegrading enzymes. **Bioinformation**, v. 8, p. 40–52, 2012.

SONG, Y.; LI, J. Degradation of C.I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/H₂O₂ combining ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.16, p. 440-444, 2010.

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

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ – SEMACE. **Portaria nº 154 de 22 de Julho de 2002**. Disponível em: <http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95> Acessado em: 23 Nov.2013.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ – SEMACE. **Portaria nº 111 de 05 de abril de 2011**. Disponível em: <http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=539> Acessado em: 24 Nov 2013.

THE JAPAN FOOD CHEMICAL RESEARCH FOUNDATION. List of designated additives. Disponível em: < <http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/pages/list-desin.add-x> > Acesso em março 2015.

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

TONY, B. D.; GOYAL, D.; KHANNA, S. Decolorization of textile azo dyes by anaerobic bacterial consortium. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 462-469, 2009.

TORTORA, GERARD J.; BERDELL R. FUNK.; CHRISTINE L. CASE. Microbiologia, 10 ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

TREMILIOSI-FILHO, G.; PASCHOAL, F.M.M. Aplicação da Tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.

VAN LEEUWEN, J.; RASMUSSEN, M.; SANKARAN, S.; KOZA, C.; ERICKSON, D.; MITRA, D.; JIN, B. **Fungal Treatment of Crop Processing Wastewaters with Value-**

Added Co-Products. K. Gopalakrishnan et al. (eds.), Sustainable Bioenergy and Bioproducts, Green Energy and Technology, Springer-Verlag, London Limited, 2012.

VITOR, V.; CORSO, C. R. Decolorization of textile dye by *Candida albicans* isolated from industrial effluents. **J. Ind. Microbiol. Biotechnol.**, v. 35, p. 1353–1357, 2008.

WAGHMODE, T. R.; KURADE, M. B.; KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. A sequential aerobic/microaerophilic decolorization of sulfonated mono azo dye Golden Yellow by microbial consortium GG–BL. **Int Biodeter Biodegr.** v. 65, p. 1024–34, 2011.

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.

WANKENNE, M. A. **Revista Aditivos & Ingredientes.** n. 62, p.28-39, 2009.

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. **Biochem Eng. J.**, v. 43, p. 225–30, 2009.

YEMENDZHIEV, H.; ZLATKA, A.; ALBERT, K. Decolorization of synthetic dye Reactive Blue 4 by mycelial culture of white- rot fungi *Trametes Versicolor*. **Biotechnol. & Biotechnol.**, v. 23, p. 1337-1339, 2009.

ZOLLINGER, H. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic. **Dyes and Pigments.** Weinheim, (Nova York), 2007.