



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

MÁRCIA GABRIELLE APOLINARIO

**Degradação de efluente têxtil *in natura* em reator de escoamento contínuo
por biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium*.**

Fortaleza-CE

2017

MÁRCIA GABRIELLE APOLINARIO

**Degradação de efluente têxtil *in natura* em reator de escoamento contínuo
com biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium*.**

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

Orientadora: Profa. Titular. Gloria Maria Marinho Silva

Coorientadora: Profa.Dra.Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa

Fortaleza-CE

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Sistema de Bibliotecas - SIBI

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

A643d Apolinário, Márcia Gabrielle.

Degradação de efluente têxtil in natura em reator de escoamento contínuo por biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium*. / Márcia Gabrielle Apolinário. - 2017.

92 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Gloria Maria Marinho Silva.

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

1. : Fungo. 2. Corante. 3. Biotratamento. 4. Reator contínuo. I. Título.

CDD 628

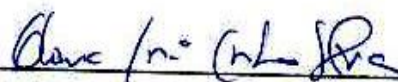
MÁRCIA GABRIELLE APOLINÁRIO

**DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL *IN NATURA* EM REATOR DE
ESCOAMENTO CONTÍNUO POR BIOMASSA IMOBILIZADA DE
*PHANEROCHAETE CHRYSOSPORIUM***

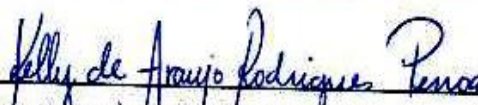
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de
Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental
do Instituto Federal do Ceará como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Tecnologia e
Gestão Ambiental.

Aprovada em 26/06/17

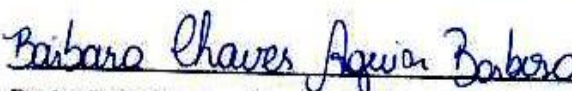
BANCA EXAMINADORA



Presidente Profa. Titular Glória Maria Marinho Silva – IFCE Campus Fortaleza



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



Membro Profa. Dra. Bárbara Chaves Aguiar Barbosa – IFMA Campus Carolina

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Gloria Maria Marinho Silva, pela dedicação, paciência e acima de tudo pela confiança depositada em mim.

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

À Profa. Dra. Barbara Aguiar Chaves por aceitar o convite para participar da banca de defesa e contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Professor Rinaldo Araújo, pela contribuição para a execução do trabalho e por tantas vezes ceder às dependências do Laboratório de Tecnologia Química.

À Modiane Arcanjo e Thalita Ribeiro, pelo indispensável auxílio durante a execução de todo o trabalho e pela amizade.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM): Alyne, Amanda, Barbara, Luana, Leticia, Cleber, Gabriel, Gustavo.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro concedido.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse projeto. Obrigada!

“O mais corajoso dos atos é pensar com a própria cabeça.

Em voz alta”

Coco Chanel

RESUMO

A indústria têxtil produz volumes elevados de efluentes, e devido às suas características peculiares têm resultado em impactos negativos ao meio ambiente, principalmente nos sistemas aquáticos. Assim, é de suma importância que recebam tratamento de seus efluentes de forma eficaz, capaz de torná-los inócuos ao meio ambiente. Nesta pesquisa, o fungo *Phanerochaete chrysosporium* foi imobilizado em um reator de fluxo contínuo, com tempo de retenção hidráulica de 12 h, para o tratamento de efluente têxtil *in natura* nas diluições de 25%, 50%, 75% e 100%. Foi avaliada a remoção de corante, DQO total e solúvel, nitrato, nitrito, amônia e a toxicidade do efluente antes e após o tratamento, bem como ensaios de saturação e quantificação das Unidades Formadoras de Colônias/mL, ao fim de cada fase. Foram registradas remoções médias de corantes de $91,3 \pm 4,0\%$, $91,5 \pm 6,9\%$, $88,2 \pm 9,9\%$ e $88,5 \pm 6,7\%$, correspondentes às concentrações de 25%, 50%, 75% e 100%, respectivamente. As varreduras antes e após o tratamento do efluente têxtil indicaram ruptura do grupo cromóforo em todas as concentrações estudadas e diminuição das bandas correspondentes aos compostos cromóforos. A remoção média de DQO total foi $85,9 \pm 9,6\%$, $86,5 \pm 13,3\%$, $88,3 \pm 6,2\%$, $84,2 \pm 7,1\%$, para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100%, respectivamente. Na mesma ordem houve remoção de DQO solúvel em $88,9 \pm 6,0\%$, $88,2 \pm 10,1\%$, $86,1 \pm 6,1\%$, $83,7 \pm 7,5\%$. O pH do efluente ficou na faixa alcalina e neutra nas diluições 25% e 50% e entre a faixa ácida a alcalina nas diluições a 75% e 100%. As remoções de amônia foram de 70,2% e 78,5%, 42,6% e 67,7% para as concentrações de 25%, 50%, 75% e 100% respectivamente. Os percentuais médios de remoção do nitrito foram de $83,6 \pm 10,7\%$ e $92,4 \pm 71,4\%$, $79,7 \pm 37,9\%$ e $54,9 \pm 38,5\%$ para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% respectivamente. A contagem de fungo e bactérias mostrou a predominância de fungos no reator. O teste de toxicidade co *Lactuca sativa* mostrou que as concentrações de efluentes que apresentam maior toxicidade foram a 75% e 100%.

Palavras-chaves: Fungo, Corante, Biotratamento, Reator contínuo.

ABSTRACT

The textile industry produces high volumes of effluents, and due to their peculiar characteristics has resulted in negative impacts to the environment, especially in aquatic systems. Thus, it is of the utmost importance that they receive treatment of their effluents effectively, capable of rendering them harmless to the environment. In this study, the fungus *Phanerochaete chrysosporium* was immobilized in a continuous flow reactor with a hydraulic retention time of 12 h for the treatment of in natura textile effluent at 25%, 50%, 75% and 100% dilutions. Removal of dye, total and soluble COD, nitrate, nitrite, ammonia and effluent toxicity before and after treatment, as well as saturation and quantification tests of the Colony Forming Units / mL, were evaluated at the end of each phase. Mean dye removals of $91,3 \pm 4,0\%$, $91,5 \pm 6,9\%$, $88,2 \pm 9,9\%$ and $88,5 \pm 6,7\%$, corresponding to concentrations of 25% were recorded, 50%, 75% and 100%, respectively. The scans before and after the treatment of the textile effluent indicated rupture of the chromophore group at all concentrations studied and decrease of the bands corresponding to the chromophores compounds. The mean total COD removal was $85,9 \pm 9,6 \%$, $86,5 \pm 13,3\%$, $88,3 \pm 6,2\%$, $84,2 \pm 7,1\%$ for the 25% , 50%, 75% and 100%, respectively. In the same order there was removal of COD soluble in $88,9 \pm 6,0\%$, $88,2 \pm 10,1\%$, $86,1 \pm 6,1\%$, $83,7 \pm 7,5\%$. The pH of the effluent was in the alkaline and neutral range at 25% and 50% dilutions and between the acid and alkaline range at 75% and 100% dilutions. Ammonia removals were 70,2% and 78,5%, 42,6% and 67,7% for the concentrations of 25%, 50%, 75% and 100% respectively. The mean percentages of nitrite removal were $83,6 \pm 10,7\%$ and $92,4 \pm 71,4\%$, $79,7 \pm 37,9\%$ and $54,9 \pm 38,5\%$ for dilutions of 25%, 50%, 75% and 100% respectively. The fungus and bacteria count showed the predominance of fungi in the reactor. The toxicity test with *Lactuca sativa* showed that the concentrations of effluents with the highest toxicity were 75% and 100%.

Keywords: Fungi, Dye, Biotreatment, Continuous reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química do índigo.....	20
Figura 2 -	Mecanismo reacional de oxidação e redução do índigo.....	20
Figura 3 -	Fluxograma do processo de úmido do tecido na indústria têxtil.....	22
Figura 4 -	Descarte de efluentes têxteis no ambiente e suas consequências diretas e indiretas.....	25
Figura 5 -	Reator aeróbio de leito fixo e escoamento contínuo e fluxo ascendente.....	37
Figura 6 -	Esquema da plântula de <i>Lactuca sativa</i> após o período de exposição....	42
Figura 7 -	Efluente in natura coletado do tanque de equalização da indústria em estudo.....	46
Figura 8 -	Variação nas concentrações do corante índigo no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100%, com TDH de 12 h.....	47
Figura 9 -	Percentual de remoção de corante no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	48
Figura 10 -	Varredura do corante índigo na melhor remoção da diluição de 25% - coleta 15 (a) varredura (b) efluente têxtil à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.....	52
Figura 11 -	Varredura do corante Índigo na melhor remoção da diluição a 50% - coleta 12 (a) varredura (b) efluente têxtil à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.....	53
Figura 12 -	Varredura do corante índigo na melhor remoção da diluição a 75% - coleta 15 (a) varredura (b) efluente à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.....	54
Figura 13 -	Varredura do corante Índigo nas melhores remoções da diluição a 100% - coleta 11 (a) varredura (b) efluente à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.....	55
Figura 14 -	Variação do pH no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	59
Figura 15 -	Variação nas concentrações de DQO no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	60
Figura 16 -	Percentual de remoção de DQO total para no reator biológico para as diluições de 25 %, 50 %, 75 % e 100 % com TDH de 12 h.....	61

Figura 17 -	Variação nas concentrações de DQO solúvel no reator biológico para as diluições de (a) 25 %, (b) 50 %, (c) 75 % e (d) 100 % com TDH de 12 h.....	63
Figura 18 -	Percentual de remoção de DQO solúvel no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	64
Figura 19 -	Variação nas concentrações de amônia no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	65
Figura 20 -	Percentual de remoção de amônia no reator biológico para as diluições de 25%, 50% e 75% e 100% com TDH de 12 h.....	66
Figura 21 -	Variação nas concentrações de nitrito no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	67
Figura 22 -	Percentual de remoção de nitrito no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	68
Figura 23 -	Variação nas concentrações de nitrato no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	69
Figura 24 -	Percentual de remoção de nitrato no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.....	70
Figura 25 -	Teste de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> , germinação relativa para as diluições (a) 25% (b) 50%, (c) 75% e (d) 100% com TDH de 12 h...	73
Figura 26 -	Teste de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> , ICRH (%) para as diluições (a) 25%, (b) 50%, (c) 75% e (d) 100% com TDH de 12 h.....	75
Figura 27 -	Teste de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> , ICRR(%) para as diluições de (a) 25%, (b) 50%, (c) 75% e (d) 100% com TDH de 12 h.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação e utilização de corantes industriais.....	17
Tabela 2 -	Porcentagem de corantes fixados e descarregados no efluente de acordo com a classe do corante e o tipo de fibra.....	21
Tabela 3 -	Principais características das águas residuais reais têxteis estudadas por vários pesquisadores.....	24
Tabela 4 -	Pesquisas realizadas com fungos na degradação de corantes.....	32
Tabela 5 -	Variáveis monitoradas e métodos empregados.....	39
Tabela 6 -	Características físico-químicas do efluente <i>in natura</i> do tanque de equalização da indústria.....	44
Tabela 7 -	Ensaio de saturação do efluente têxtil <i>in natura</i> no material suporte para as diluições de 25% e 50%.....	56
Tabela 8 -	Ensaio de saturação do efluente têxtil <i>in natura</i> no material suporte para as diluições de 75% e 100%.....	56
Tabela 9 -	Balanço de massa de corante índigo no reator.....	57
Tabela 10 -	Concentração de micro-organismos em Unidade Formadora de Colônia (UFC).....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQUIM	Associação brasileira da indústria química
ANOVA	Análise de variância
APHA	American Public Health Association
CONAMA	Conselho nacional de meio ambiente
COEMA	Conselho estadual de meio ambiente
DQO	Demanda química de oxigênio
IG	Índice de germinação
ICRH	Índice de crescimento relativo do hipocótilo
ICRR	Índice de crescimento relativo da radícula
Ph	Potencial hidrogeniônico
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVO.....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	15
3.1 Corantes industriais.....	15
3.2 O Corante índigo.....	18
3.3 Indústrias têxteis e seus efluentes.....	20
3.4 Métodos de tratamento.....	26
3.5 Fungos basidiomicetos.....	29
4. MATERIAIS E METODOS.....	35
4.1 Cultivos do micro-organismo e produção de esporos.....	35
4.2 Imobilização da biomassa no reator.....	36
4.3 Montagem e operação do reator.....	36
4.4 Monitoramento do reator.....	38
4.5. Microbiologia do reator.....	39
4.6. Quantificação da biomassa aderida ao material suporte (Sólidos Suspensos Voláteis - SSV).....	40
4.7. Ensaio de adsorção do corante no biofilme.....	40
4.8. Ensaio de adsorção no meio suporte.....	41
4.9. Análise de subprodutos da degradação via espectrofotometria UV-Vis.....	41
4.10. Teste de fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i>.....	41
4.11. Tratamento estatístico.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1. Caracterização do efluente bruto.....	44
5.2. Monitoramento do reator nas condições estudadas.....	46
5.3. Contagem de fungos e bactérias.....	71
5.4. Teste de fitotóxicidade.....	72
6. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

O estabelecimento das indústrias têxteis é fundamental para o crescimento econômico, mas está sempre associado com os poluentes causadores de danos ao meio ambiente. A indústria têxtil consome grandes quantidades de água potável e, conseqüentemente gera volumes elevados de efluentes complexos e variáveis (GAJERA, 2015), em consequência dos corantes e outros produtos químicos decorrentes do processo de beneficiamento do tecido, resultando em impactos negativos nos ecossistemas aquáticos, quando lançados sem tratamento adequado.

O descarte do efluente têxtil é insustentável devido aos sérios problemas ambientais ligados aos corantes e aos seus subprodutos (OZDEMIR et al., 2013) constituindo uma ameaça ao meio ambiente em diversos lugares do planeta. A coloração do efluente afeta esteticamente o corpo hídrico, causa danos aos seres vivos aquáticos, impede a penetração da luz (FRANCA et al., 2015) prejudicando o processo de fotossíntese, e com o acúmulo de nutrientes provenientes do mesmo, pode provocar a eutrofização no sistema aquático.

A toxicidade dos efluentes industriais é associada principalmente ao corante e aos subprodutos da sua quebra. Portanto, é de grande valor a avaliação da toxicidade do efluente têxtil não tratado e tratado como uma ferramenta adicional no biotratamento, desde que os corantes, como também os metabolitos da sua degradação, são reorganizados para ser um potencial ameaça a saúde humana e a biota aquática (BILAL et al., 2017).

Os métodos químicos de tratamento têm sido adotados, no entanto possuem a desvantagem de gerarem subprodutos mais tóxicos do que o poluente original a ser degradado, versatilidade limitada, interferência com outros constituintes do efluente, alto custo e consumo de uma grande quantidade de energia (KALPANA et al., 2012; SHAH, 2015). No tocante aos métodos físicos, somente transferem o poluente de uma fase para outra sendo necessário um tratamento posterior. Nesse sentido, tecnologias alternativas para o tratamento de efluentes têxteis vêm sendo estudadas e desenvolvidas, como os métodos biológicos de descoloração focados em bactérias e fungos, que têm sido considerados como alternativa com menor custo e ecologicamente viável para, a degradação de corante e remoção de cor.

Destarte, os subprodutos da descoloração tais como aminas aromáticas podem inibir em larga escala a atividade das bactérias (QU et al., 2010). Paradoxalmente, os fungos da podridão branca têm demonstrado potencial na degradação de inúmeros corantes (GIARDINA et al., 2010). A capacidade dos fungos na descoloração de efluentes coloridos pode estar associada tanto à produção de enzimas extracelulares envolvidas na degradação de moléculas com estruturas químicas complexas, devido sua capacidade de bioabsorção desses micro-organismos (KUMARAN e DHARANI, 2011).

Tendo em vista o potencial dos fungos da podridão branca, esta pesquisa foi desenvolvida com o objetivo de degradar o corante índigo de efluente têxtil *in natura* nas diluições da água residuária industrial de 25% (v/v), 50% (v/v), 75% (v/v) e 100% (v/v) em um reator de fluxo contínuo inoculado com biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium*.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Degradar efluente têxtil *in natura* por *Phanerochaete chrysosporium* em reator de leito fixo de fluxo contínuo ascendente com TDH de 12 h.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar do ponto de vista físico-químico o efluente *in natura* de uma indústria têxtil;
- Avaliar a influência de diferentes percentuais de diluição do efluente *in natura* de indústria têxtil (25%, 50%, 75% e 100%) durante o tratamento biológico com TDH de 12 h em reator contínuo de leito fixo e fluxo ascendente com relação às variáveis corante, DQO, e frações nitrogenadas;
- Determinar a remoção de corante, DQO e de compostos nitrogenados no efluente têxtil antes e depois do tratamento no reator contínuo para um tempo de detenção hidráulica de 12 h;
- Verificar o mecanismo de degradação do corante índigo, por análises de espectrofotometria ultravioleta visível;
- Verificar dentre as vias biológica ou física (adsortiva) qual a de maior potencial de remoção de corante do efluente estudado;
- Determinar a toxicidade do efluente têxtil antes e após o tratamento utilizando sementes de *Lactuca sativa* (alface);
- Verificar se o tratamento possibilita o descarte do efluente conforme a legislação vigente;
- Realizar tratamento estatístico dos dados.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Corantes industriais

Os corantes têm sido utilizados desde os primórdios da civilização, um dos componentes integrantes das atividades sócio econômica da sociedade. O negro de fumo (Carbon Black) foi o primeiro corante conhecido pelo homem e por volta 3.000 a.C, foram produzidos alguns corantes inorgânicos como, por exemplo, o Azul Egípcio . Corante vermelho era extraído do molusco chamado Murex, um caramujo marinho; o índigo da *Isatis tinctoria* e o avermelhado do pau-brasil (ABIQUIM, 2012).

Até metade do século XIX, predominavam apenas corantes naturais (PIRES, 2013), provenientes plantas, insetos, moluscos e minerais. Os corantes naturais podem ser divididos em orgânicos que correspondem às plantas e animais e inorgânicos que são os minerais, mas foi os vegetais a principal e mais importante fonte fornecedora de corantes (ACS, 2016).

Embora, o uso de corantes seja antigo, os mesmos se tornaram parte da economia mundial com a descoberta de corantes sintéticos. O primeiro corante foi sintetizado em 1856 na Inglaterra, por Willian Henry Perkin, estudando a oxidação da anilina, com dicromato de potássio criando uma anilina roxa, a qual chamou de Púrpura de Tiro e, posteriormente, passou a ser chamado de Mauve (SANTOS, 2011). A descoberta gerou uma corrida dos químicos, para conseguir a síntese de outros corantes sintéticos, gerando uma grande variedade de cores, capazes de colorir mais rápido (KANT, 2012; ABIQUIM 2012).

Os corantes são uma importante classe de macromoléculas que integram uma parte de vários produtos e são utilizados em diversas indústrias como: alimentícia, farmacêutica, papel, plástico, células solares, extração de metais, sensores industriais, cosmética, têxtil (RAUF e ASHRAF, 2012) em diferentes proporções e com combinações de misturas. Seu objetivo principal é a estética dos produtos fornecidos, tornando-os mais atraentes e desejáveis.

O termo corante designa toda e qualquer substância que dá cor, tingem e pinta. Em química, corante denomina apenas as substâncias de caráter aromático, capazes de colorir irreversivelmente um suporte têxtil (ROSOLEN, 2004) em condições de processo pré-estabelecidas.

A indústria têxtil consome mais da metade dos corantes e pigmentos do mundo, é esperado que a demanda aumente em mais \$ 30 bilhões até 2019 (World Dyes & Organic Pigments Market - Research Report, 2015). Anualmente são produzidos de 600-700 mil toneladas de corantes têxteis sintéticos são responsáveis por gerar cerca de 6,6 milhões de dólares em venda no mundo (FOURCADE et al., 2013).

Os corantes são compostos orgânicos aromáticos comercializados com diferentes nomes, por isso utiliza-se o Colour Index (CI), que é um catálogo editado desde 1924 pela Society of Dyers and Colourists e pela American Association of Textile Chemists and Colorists. O Colour Index possui uma lista de nomes para identificá-los atribuindo a cada molécula, quando a estrutura química é conhecida e definida (ABIQUIM, 2012).

A estrutura dos corantes é formada por dois componentes principais que são o grupo responsável pela cor ou cromóforo, cujos mais importantes são: $=C=C=$ (carbônico), $-N=N-$ (azo), $-CH=N-$ (carbono-nitrogênio), $=C=O$ (carbonil), $>C=S$ (sulfúrico), $-NO_2$ (nitro) e NO (nitroso); grupos responsáveis pela intensidade da cor e qualidade do tingimento ou auxocromos, como os grupos: $-NH_2$ (amino), $-NHR$ ou $-NR_2$ (amino substituídos), $-OH$ (hidroxílicos), $-COOH$ (carboxílicos) e $-SO_3H$ (sulfônico) (TWARDOKUS, 2004). A base da estrutura química ou grupo cromóforo podem formar de 20-30 diferentes classes de corantes, a Tabela 1 mostra as classes mais comuns.

A classificação dos corantes está apresentada na Tabela 1, mostrando os principais substratos, modos de aplicação e estrutura química..

Tabela 1 - Classificação e utilização de corantes industriais.

Classe	Substrato	Método de aplicação	Estrutura química
Ácido	Nylon, lã, seda, poliamida sintética, tintas e couro.	Geralmente a partir do neutro a ácido.	Azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso
Azóico	Algodão, rayon, poliéster.	Impregnado na fibra com acoplamento e tratado com uma solução salina.	Azo
Básico	Papel, nylon modificado, poliéster e tinta.	Apilcado a partir de banho de corantes ácidos	Azo, azina, xanteno, acridina, antraquinona, difenilmetano, caianina
Direto	Algodão, viscose, papel, couro e nylon.	Aplicado a partir de banho neutro ou ligeiramente alcalino contendo eletrólito	Azo, ftalocianina, estilbeno, oxazine
Disperso	Polyester, poliacrilonitrila, nylon e acetato celulose.	Frequentemente aplicado em temperaturas elevadas	Azo, antraquinona, estirilo, nitro
Reativo	Algodão, lã, seda e nylon.	O sítio ativo do corante reage com o grupo funcional da fibra covalentemente sob a influência de calor e de pH (alcalino)	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazina e de base
Solvente	Plástico, gasolina, vernizes, lacas, tintas, gorduras, óleos e ceras.	Dissolução no substrato	Azo, antraquinona, trifenilmetano e Ftalocianina.
Enxofre	Algodão e rayon	Aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio	Estrutura indeterminada
Cuba	Algodão e rayon e lã	Insolúveis em água, solubilizados em hidrossulfito de sódio.	Antraquinona, índigo e tioindigoides

Fonte: Adaptado de HUNGER (2003); ZANONI e CARNEIRO (2001).

Pedrosa (2009) relata que o aparecimento de cor em determinada substância se deve à existência ou à formação, de um ou mais grupos cromóforos na molécula, mas necessita-se que os mesmos sejam ligados à substância rica em átomos de carbono. O grupo cromóforo na molécula de um composto aromático realiza a absorção na direção da parte visível do espectro e se obtém uma substância mais ou menos colorida, perceptível ao olho humano.

Na fixação da cor ao tecido, o corante torna-se parte dele e por isso, sua construção é planejada de forma a acoplar estruturas de anéis aromáticos a uma cadeia lateral, usualmente requerida por gerar ressonância na molécula e, dessa forma, transferir a cor ao material (WESENBERG et al., 2003). A fixação do corante às fibras do tecido envolve quatro tipos de interações: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e Van der Waals ou podem ser por adsorção e retenção mecânica (ABIQUIM, 2012).

O desenvolvimento de corantes capazes de se fixarem na fibra do tecido sem o auxílio de aditivos químicos, e que sejam mais resistentes à ação do tempo e do constante uso, aumentaram as dificuldades de remoção da cor dos efluentes industriais (CAMMAROTA e COELHO, 2001). Os processos de fixação dos corantes nos tecidos tem se tornado mais eficazes e, no entanto ainda haverá perda de corante durante o processo de produção. Segundo Hassan (2011) a aderência incompleta do corante a fibra têxtil é uma das principais causas de liberação de corante no meio ambiente, eliminar ou reduzir a concentração destes compostos nos efluentes antes do seu lançamento em um corpo hídrico é de extrema importância.

3.2 O Corante índigo

Escavações no vale Indu indicam que o corante índigo era usado na Índia desde os tempos antigos. A associação do índigo com a Índia está refletida na palavra grega para o corante, *indikón* (ινδικόν, proveniente da Índia) (THE STORY OF INDIGO). Considerado um corante nobre devido à sua excelente capacidade de fixação, a fermentação era usada para a sua redução em solução alcalina que levava a sua forma que é leuco, solúvel em água (MUNCHEN et al., 2015).

De acordo com Song et al. (2010) o corante índigo tem uma cor azul intensa e é um dos corantes mais antigos e conhecidos no mundo. Era usado em muitos países asiáticos, e pelas civilizações antigas da Europa e da África. Antes da substituição dos corantes naturais por sintéticos, todos os tecidos azuis eram tingidos com corantes provenientes de diferentes espécies de plantas. A espécie *Indigofera tinctoria* era usada nos trópicos como Índia. Na Europa, *Isatis tinctoria* era cultivada para a produção de índigo e *Polygonum tinctorium* era cultivada no Japão e China (RASHID, 2010).

A estrutura do índigo foi primeiramente sugerida por Adolf Von Baeyer em 1869, e o caminho sintético do índigo foi viabilizado por ele após mais de uma década de pesquisa, mas a primeira síntese bem sucedida do índigo foi realizada por Von Heumann em 1890 (VUOREMA, 2008).

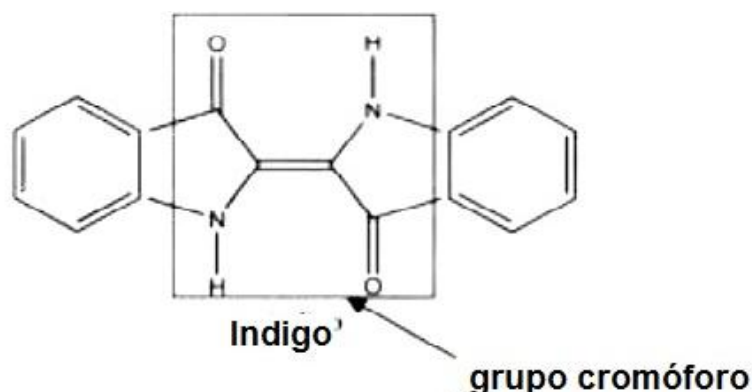
O índigo é muito utilizado na indústria têxtil para tingir *jeans* e é reconhecido por se tratar de um composto quimicamente estável, sendo a biodegradação dificultada por sua estrutura molecular de grande complexidade (ALMEIDA et al., 2012). O corante índigo é a principal fonte de quase todo apelo do jeans, conferido azul brilhante ao produto final, pois não existe outro corante azul com poucos carbonos em sua molécula (AGARWALL, 2011; CHAVAN, 2015).

O índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) é pó cristalino azul escuro, possui como característica química a presença do grupo cetônico ($C=O$), insolúvel em água, porém quando se encontra na forma reduzida ($C-OH$), torna-se solúvel e o corante passa a ter afinidade química pela fibra celulósica (PASCHOAL e TREMILIOSI-FILHO, 2005).

O índigo é um corante a cuba, que requer uma etapa de redução em meio alcalino (pH 11-14) para se tornar solúvel em água. O ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$) é o agente redutor mais utilizado na aplicação de corantes de cuba incluindo o índigo. Entretanto, o mesmo cria problemas devido à formação de produtos em seus efluentes, tais como sulfitos, sulfatos e tiosulfato, que são tóxicos e corrosivos para a tubulação do sistema de efluente (BOZIC e KOKOL, 2008).

Na Figura 1 está apresentada a estrutura do corante índigo, com destaque para o grupo cromóforo, responsável pela cor do corante. Este consiste de um sistema conjugado de uma ligação ($-C=C-$) substituído por dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos aceptadores de elétrons ($C=O$) (VAUTIER, GUILLARD e HERRMANN, 2001).

Figura 1- Estrutura química do índigo.

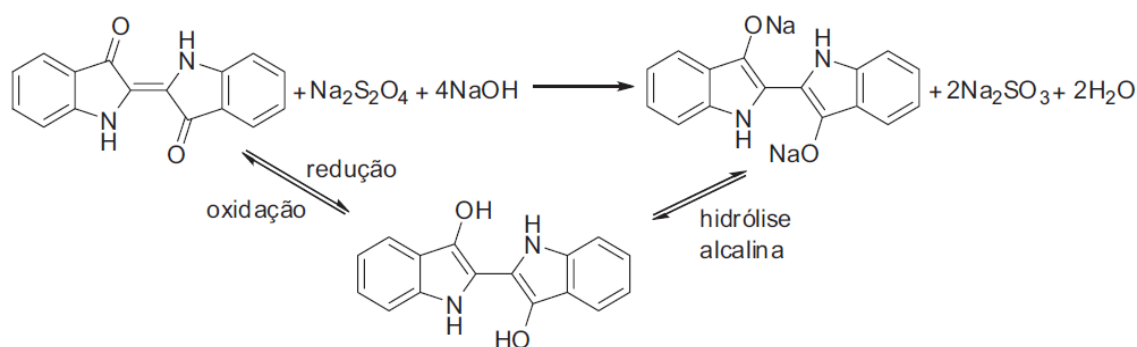


Fonte: adaptado de Vautier, Guillard e Herrmann (2001).

O corante índigo se fixa a fibra celulósica de forma mecânica, ao contrário de muitos outros que se liga de forma química (QUINTERO e CARDONA, 2010). O processo de tingimento ocorre pela redução do índigo, para sua forma solúvel (leucoíndigo) em água. O índigo na sua forma reduzida apresenta cor amarela, e com exposição ar, ocorre a reoxidação do índigo, regenerando a sua cor azul característica.

O tingimento acontece primeiramente por absorção nas zonas amorfas e posteriormente por ligações hidrogênio com a celulose (PASCHOAL e TREMILIOSI-FILHO, 2005; QUINTERO e CARDONA, 2010). Na Figura 2 estão apresentados os mecanismos reacionais de oxidação e redução do índigo.

Figura 2 - Mecanismo reacional de oxidação e redução do índigo.



Fonte: Munchen, (2015).

3.3 Indústrias têxteis e seus efluentes

O Banco Mundial estima que 17-20 % da poluição proveniente de efluentes industriais provém de corantes têxteis e dos tratamentos finais dados pela fábrica. As

indústrias têxteis em sua produção consomem cerca de 200 L de água para produzir cerca de 1 kg de tecido (GHALY, ANANTHASHANKAR e ALHATTAB, 2014). A água é o meio de transporte dos produtos químicos utilizados no processo, e remoção do excesso de produtos aderidos ao substrato têxtil sendo uma ínfima parte incorporada ao produto final.

Estima-se que cerca de 10 a 30 % de todos os corantes têxteis produzidos sejam descartados nos efluentes a cada ano, o que corresponde a 280 mil toneladas de corantes, entretanto essa porcentagem depende do tipo de corante utilizado (SOLÍS et al., 2012). A perda do corante ocorre durante a fase de tingimento e lavagem e dependendo do tipo de aplicação para a classe de cada corante (Tabela 2), estima-se que 20% do total aplicado são perdidos (MOREIRA et al., 2011).

Tabela 2 - Porcentagem de corantes fixados e descarregados no efluente de acordo com a classe do corante e o tipo de fibra.

Classe do corante	Tipo de Fibra	Grau de Fixação (%)	Perdas no Efluente (%)
Ácidos	Poliamida	89 -95	5-20
Diretos	Celulose	70-95	5-30
Dispersivos	Poliéster	90-100	0-10
Reativos	Celulose	60-70	10-50
Sulfurosos	Celulose	60-90	10-40
Complexados com metal	Lã	90-98	2-10
Vat	Celulose	80-95	5-20

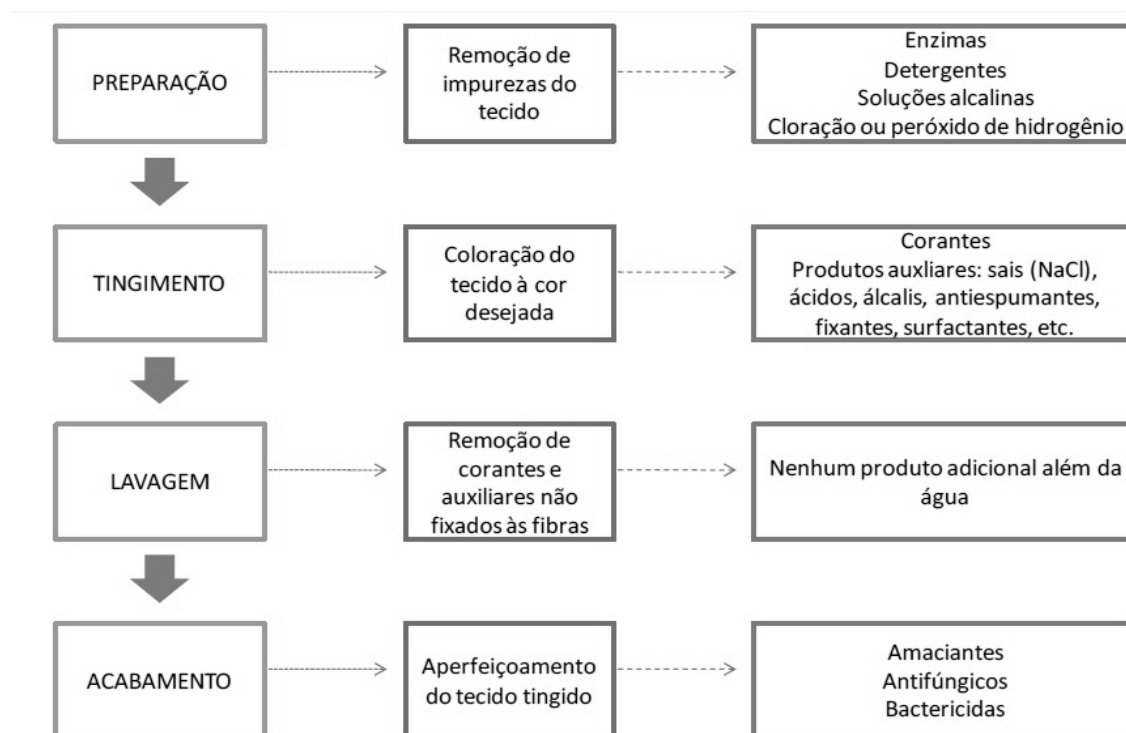
Fonte: Oliveira e Leao (2009).

O processo têxtil é composto de três etapas principais: fiação (formação do fio), tecelagem (produção do tecido) e beneficiamento (melhoria das características físicas e, químicas e visuais do tecido). O processamento úmido do tecido ocorre durante a fase de beneficiamento e segue as seguintes etapas: preparação, tingimento, lavagem e acabamento as quais são realizadas em bateladas, cada etapa exige água de qualidade (STARLING, 2016). A preparação é um processo químico para a remoção de impurezas pela aplicação de soluções alcalinas e detergentes ou enzimas (MOORE e AUSHELY,

2004). Em sequência ocorre o tingimento, etapa em ocorre a aplicação de corantes e produtos auxiliares específicos a cada classe de corante para garantir a sua fixação, sendo constituintes do efluente final, pois não são totalmente fixados ao tecido (GHALY, ANANTHASHANKAR e ALHATTAB, 2015). Após a etapa de tingimento, ocorre a lavagem, responsável por extrair do tecido, a fração de corante não fixada nos mesmos, nenhum produto é adicionado nesta etapa. Ao final do processo úmido há o acabamento onde o tecido é submetido ao tratamento químico adicionando amaciastes, antifúngicos e bactericidas, entre outras substâncias, que contribuirão para a composição do efluente final (MOORE e AUSHELY, 2004). O modo como o tingimento ocorre é determinado pelo tipo de fibra têxtil, características estruturais, corante utilizado, propriedades de fixação com o tecido a ser tingindo, considerações econômicas. É durante a fase de beneficiamento que os efluentes são gerados.

Na Figura 3 estão mostradas todas as etapas do processo úmido ao qual o tecido é submetido e os produtos utilizados.

Figura 3 - Fluxograma do processo de úmido do tecido na indústria têxtil.



Fonte: Starling (2016).

A composição dos efluentes da produção têxtil é complexa devido a variação no uso de máquinas, técnicas, tipos de fibras e substâncias químicas (JEGATHEESAN et al., 2016) influenciando nas suas características quantitativas e qualitativas. Deste modo, efluentes mais concentrados e outros menos concentrados, podem ser produzidos durante o processo têxtil, em indústrias distintas, como também em uma única indústria.

A coloração do efluente depende do corante utilizado e possui substâncias persistentes e tóxicas. Apresentam compostos orgânicos como amido, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, alcoóis, ácido acético, corantes, sabões e detergentes e espécies inorgânicas como hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto deixando o efluente com baixa biodegradabilidade (LENHARD, 2006; FU, ZHANG e WANG, 2011).

Os efluentes têxteis também são responsáveis pela eliminação de elementos traços, nesse caso os metais pesados como: cádmio, níquel, mercúrio e cobalto e produtos químicos auxiliares utilizados durante o beneficiamento para garantir a fixação do corante e possuem alta temperatura e pH (KANT, 2012; ASGHAR, ABDUL RAMAN e WAN DAUD, 2015).

Os principais parâmetros indicadores de poluição de efluente têxtil são pela DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda biológica de oxigênio), presença de cor, sólidos em suspensão (SS), sólidos dissolvidos (SD) e pH, conforme apresentado na Tabela 3, na qual pode-se perceber a variabilidade do efluente têxtil que varia ao longo do dia e de acordo com a época do ano.

Tabela 3 - Principais características das águas residuais reais têxteis estudadas por vários pesquisadores.

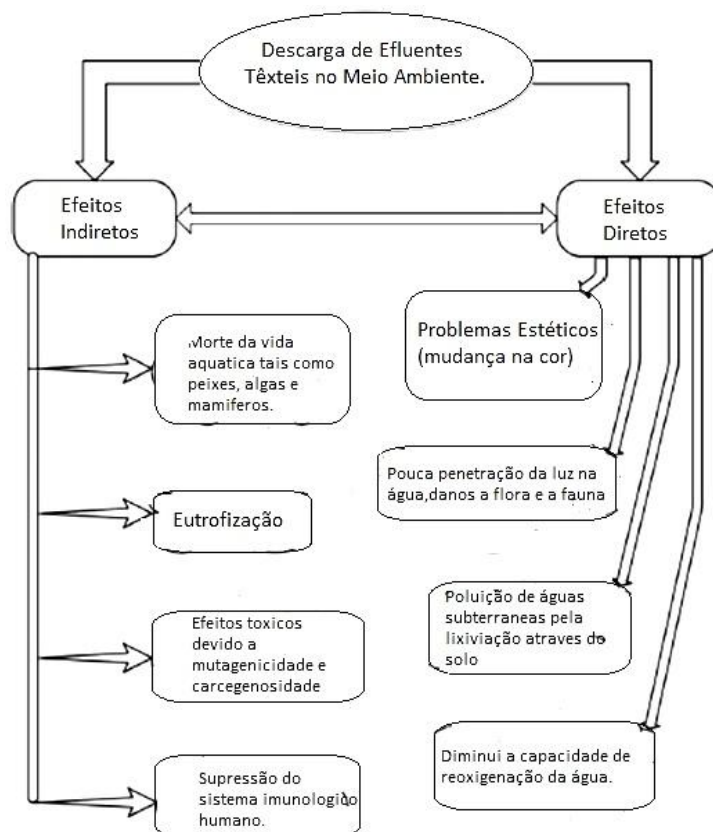
pH	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	SS (mg.L ⁻¹)	SD (mg.L ⁻¹)	Cor	Referência
8,8-9,4	595±131	379±110	276 ±76	-	-	El-Gohary and Tawfik, (2009).
11,2	2276	660	-	47,9	-	Golob et al., (2005)
5-10	1100-4600	110-180	-	50	1450-475 (ADMI)	Dos Santos et al., (2007).
6,5-8,5	550-1000	-	100-400	-	7.50-25.50	Ciabatti et al., (2010).
13,56	2968	-	-	-	3586 (C.U)	Joo et al.,(2007).
12-14	1500-2000	-	-	-	Dark blue	Gozalvez-Zafrilla et al. (2008).
10	1150	170	150		1.24 ^{436nm}	Selcuk, (2005).
9	750	160	-	-	-	Schrank et al. (2007).
2-10	50-5000	200-300	50-500	-	>300(C. U)	Lau and Ismail, (2009).
8,7±0,2	17900±100	5500 ±100	23900±50	1200± 50	-	Rodriguez et al. (2008).
13±1	2300±400	-	300±100	-	-	Debik et al. (2010)
11,3	1200	200	< 3	900		Maneti et al.(2014)

Fonte: Modificado de Verma, (2012).

O efluente descartado pela indústria têxtil, se não tratado de forma adequada pode persistir no ambiente por longos períodos, possui um alto nível de coloração, podendo ser detectado em ecossistemas hídricos a olho nu. A presença de corantes em corpos hídricos causa um aspecto visual desagradável, e perceptível em efluentes em concentrações menores que 1 mg.L^{-1} (PEREIRA, ALVES e GROHMANN, 2012) como também afeta a penetração da luz impedindo a fotossíntese. A presença de matéria coloidal com corante e espuma confere turbidez a água e mau cheiro reduz a dissolução de oxigênio ao interferir no mecanismo de transferência da interface água ar e é potencialmente tóxico para humanos, flora e fauna, afetando a vida aquática negativamente (SARATALE et al., 2011; KANT, 2012). Além disso, se este tipo de efluente alcançar o solo ocorre perda da produtividade, pois ao fluir o mesmo obstrui os poros do solo (CHO e RYU, 2015).

A Figura 4 mostra as consequências diretas e indiretas do descarte dos efluentes têxteis no ambiente.

Figura 4 - Descarte de efluentes têxteis no ambiente e suas consequências diretas e indiretas.



Fonte: Verma, Dash e Bhunia (2012).

Apesar de alguns tratamentos removerem a cor dos efluentes, os mesmos não podem ser considerados não tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, uma vez que a remoção da cor implica somente no rompimento das ligações do grupo cromóforo. Assim, pode haver a formação de subprodutos resultantes da quebra das moléculas de corante que podem permanecer na água e se acumular nos organismos aquáticos, por exemplo, naftaleno e a benzidina (ZAHARIA e SUTEU, 2014).

Em algumas indústrias têxteis há a separação do efluente gerado dos diferentes processos em relação à sua carga poluidora (BECHTOLD, BURTSCHER e HUNG, 2006). No entanto, na maioria dos casos os efluentes gerados em cada etapa do processo são misturados e descarregados como uma única água residuária (JEGATHEESAN et al., 2016).

O Brasil possui leis e normas específicas referentes ao tratamento de rejeitos industriais. A Resolução 357/11 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (alterada e complementada pelas Resoluções 410/09 e 430/11) dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e define padrões de qualidade e de restrições ao lançamento de efluentes. Segundo essa resolução, os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados direta ou indiretamente nos corpos d'água após o devido tratamento e não poderão alterar as características originais do corpo hídrico receptor e devem ser visualmente ausentes. Portanto, as indústrias têxteis devem possuir tratamentos adequados para garantir o lançamento de efluentes que estejam de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação vigente.

No Ceará, a Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE, pela Resolução COEMA nº 02 de 02 de Fevereiro de 2017. Esta legislação 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.

3.4 Métodos de tratamento

O desenvolvimento de tecnologias para o tratamento dos efluentes provenientes da indústria têxtil está sendo um desafio nas últimas décadas para as indústrias,

ganhando destaque na década de 90 quando as restrições ambientais se tornaram mais restritivas (STARLING, 2016). O método de tratamento escolhido depende das características do efluente gerado, uma vez que existe uma diversidade estrutural dos corantes e variações nos tipos de processo das diferentes indústrias têxteis.

De acordo com Kaushik & Malik (2009) os efluentes das indústrias têxteis e da produção de corantes, em comparação a outros efluentes industriais, são os mais difíceis de tratar devido à presença de corantes sintéticos de estruturas aromáticas complexas, que lhes conferem uma alta estabilidade e consequentemente tornam-se recalcitrantes para degradação.

Os efluentes têxteis podem ser tratados por métodos físicos, físico-químicos, químicos e biológicos. Todos os métodos possuem diferenças significativas na remoção de cor, capacidade de volume tratado, tempo de operação e custos envolvidos (STARLING, 2016 e SANTOS, 2011).

Os tratamentos físicos podem ser por adsorção e troca iônica. A técnica de adsorção consiste na remoção do corante através da passagem em carvão ativado, sílica gel, bauxita, derivados de celulose e resinas de troca iônica. Esses métodos não degradam as substâncias presentes no efluente só transferem de fase, necessitando de outro tratamento e são eficazes na remoção da cor para pequenos volumes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A troca iônica é pouco utilizada, devido à capacidade dos trocadores serem aplicados para corantes aniônicos e catiônicos. Este método possibilita a recuperação dos solventes após o uso e a remoção de corantes solúveis e manutenção da resina na regeneração, mas possui alto custo (LIU et al., 2007).

As tecnologias à base de processos físico-químicos para remover corantes de águas residuais, tais como adsorção, coagulação e floculação, precipitação química, de permuta de íons, osmose e ultrafiltração reversa, têm restrições graves devido ao seu custo elevado, a formação de produtos perigosos, ou intensas exigências de energia (KANG et al., 2010).

Os métodos químicos mais comuns são os processos oxidativos que incluem os reagentes de Fenton, ozonização, os fotoquímicos na presença de H_2O_2 ou TiO_2 e a destruição eletroquímica.

Embora, sejam capazes de quebrar as ligações aromáticas dos corantes, ou seja, descolorindo e parcialmente mineralizando o efluente têxtil em um espaço curto de tempo, a utilização de compostos com potencial de oxidação (E_0) maior que a do oxigênio ($E_0 = 1,23 \text{ V}$), como o ozônio ($E_0 = 2,07 \text{ V}$) e peróxido de hidrogênio ($E_0 = 1,78 \text{ V}$) é de custos elevados, envolve procedimentos complicados e a acumulação concentrada de lodo que gera um problema de disposição devido ao excessivo uso de produtos químicos (PANDEY, SINGH e IYENGAR, 2007; GUPTA et al., 2015).

Os tratamentos biológicos podem se dividir em processos aeróbios, que utilizam fungos e bactérias, depurando a matéria orgânica em presença de oxigênio molecular e os processos anaeróbios, que utilizam bactérias específicas na formação de CO_2 e CH_4 (KUNZ et al., 2002).

O processo de lodos ativados é o mais tradicional tratamento aeróbio, que consiste em manter o efluente em constante agitação na presença de oxigênio e micro-organismos (fungos, bactérias e protozoários) proveniente do efluente a ser tratado. O volume de lodo aumenta em consequência da reprodução dos micro-organismos, que se nutre dos compostos orgânicos presentes no efluente (CIRJA et al., 2008; HAIMI et al., 2013). O efluente tratado é separado do lodo em um tanque de sedimentação e o lodo é recirculado para o tanque de aeração, mantendo os micro-organismos durante o processo (VON SPERLING, 2005).

Segundo Kadam et al.(2011) os lodos ativados são eficazes somente para redução da matéria biodegradável e de sólidos suspensos removendo cerca de 80%, mas ineficiente na remoção de cor retirando uma quantidade de 10% a 20%, podendo provocar a formação de metabolitos tóxicos, principalmente de corantes reativos. O lodo produzido em grande quantidade, se não tiver o tratamento adequado, pode ocasionar contaminação ambiental (HUNGER, 2003).

O tratamento anaeróbio de corantes é uma combinação entre mecanismos biológicos e químicos com enzimas especializadas presentes nas bactérias que são capazes de crescer usando o corante como única fonte de carbono. O mecanismo químico para redução da cor envolve redutores biogênicos como sulfeto, cisteína, ascorbato, Fe^{2+} (CORREA, 2009).

Apesar de ser eficiente na remoção de cor o tratamento anaeróbio existe a possibilidade de formação de produtos refratários, devido quebra incompleta dos

corantes. Este processo gera como produtos intermediários as aminas aromáticas que são carcinogênicas (BARBOSA, 2009).

Uma viável alternativa com grande potencial é a biodegradação por fungos da podridão branca e as enzimas que secretam. Os sistemas dos fungos apresentam-se como os mais apropriados agentes biológicos no tratamento de efluentes coloridos e metálicos e são capazes de degradar uma vasta variedade de poluentes orgânicos recalcitrantes, incluindo vários tipos de corantes (SINGH et al., 2011).

3.5 Fungos basidiomicetos

O Reino *Fungi* é constituído pelos filos Cytridiomycota, Zygomycota, Ascomycota e Basidiomycota. Dentro do filo Basidiomycota, uma das classificações mais aceitas em nível de classe é: Classe *Basidiomycetes*, que inclui todos os fungos com basidiomas macroscópicos, Classe *Teliomycetes*, que inclui as ferrugens e Classe *Ustomycetes* incluindo os carvões (BONONI, 1999).

Os basidiomicetos são divididos de acordo com o seu padrão de degradação da madeira que apresentam, levando-se em consideração as características macroscópicas da degradação. Assim, podem ser divididos em fungos da podridão branca, fungos da podridão mole e fungos da podridão parda (CONCEIÇÃO, 2010).

Os fungos de podridão mole podem degradar tanto os polissacarídeos quanto a lignina, porém em velocidades muito reduzidas (KIRK e CULLEN, 1998). Por sua vez, os fungos da podridão parda, degradam, seletivamente, a celulose e a hemicelulose da madeira, e causam limitadas mudanças na lignina, provocam uma coloração escura nos locais degradados (GUGLIOTTA, 2001).

Os fungos da podridão branca devido ao seu sistema enzimático são capazes de usar fontes complexas de carbono. Portanto, são capazes de degradar a celulose, hemicelulose e a lignina, rompendo suas ligações e transformando-as em moléculas mais simples, como CO₂ e água, e originando resíduos de coloração branca (CONCEIÇÃO, 2010).

As vantagens em utilizar fungos da podridão branca estão na capacidade de não requererem pré-condicionamento para poluentes específicos, a secreção de suas enzimas depende da limitação de nutrientes, tanto nitrogênio como carbono, e seu sistema de

enzimas extracelulares os tornam capazes de suportar elevadas concentrações de poluente (KAPDAN, KARGI e MCMULLA, 2000).

De acordo com Kamida et al. (2005), fungos basidiomicetos da podridão branca, degradadores de lignina, são eficazes na degradação de vários compostos poluentes, e possuem alto potencial na remediação de áreas contaminadas.

A capacidade dos fungos está relacionada à produção de enzimas não específicas, tais como lignina peroxidase (LiP), manganês peroxidase (MnP) e lacase (YANG et al., 2009). Estas enzimas oxidam compostos resistentes aos ataques microbianos e são capazes de quebrar uma variedade de ligações moleculares heterogêneas (CHANDER E ARORA, 2007), resultando em uma maior interação física e enzimática com o ambiente e a tolerância às altas concentrações de componentes xenobióticos. Para que as enzimas fúngicas consigam quebrar as moléculas de corantes elas devem ser capazes de gerar uma reação de oxirredução, na qual há transferência de um elétron do corante para a enzima em estado oxidado, geralmente levando à mineralização desse poluente (SOLÍS et al., 2012).

No caso dos corantes, as enzimas empregam os mesmos mecanismos utilizados na natureza, resultando em uma completa descoloração pela sua ação no grupo cromóforo (ADOSINDA et al., 2003). A estrutura molecular de vários poluentes, principalmente compostos aromáticos, é semelhante aos componentes da lignina, sendo possível na oxidação pelo sistema enzimático não específico dos fungos (JURADO et al., 2011). As enzimas fúngicas são capazes de gerar uma reação de oxirredução, na qual há transferência de um elétron do corante para a enzima em um estado oxidado, ocasionando quase sempre à completa mineralização do poluente (SOLÍS et al., 2012).

Além do sistema enzimático, a biomassa viva ou morta do fungo da podridão branca é conhecida pela bio sorção de corantes (MAURYA et al., 2006; BINUPRIYA et al., 2007). O duplo mecanismo de biodegradação e bio sorção para remoção de corantes pode ocorrer simultaneamente (KAPDAN et al., 2002).

Os seus mecanismos de descoloração, bio sorção, biodegradação tornam o processo rápido e eficaz (COUTO, 2009). A biodegradação consiste na modificação estrutural do poluente via processo enzimático (GIANFREDA E RAO, 2004), enquanto a bio sorção é um fenômeno passivo de sequestro e separação do poluente da fase

aquosa ou gasosa para uma fase sólida (ANJANEYA et al., 2009) e pode ser realizada por biomassa viva ou morta.

A biodegradação faz referência ao processo em que os micro-organismos utilizam uma molécula química complexa como fonte de carbono, para obtenção de energia necessária ao seu crescimento e manutenção do metabolismo (BURATINI, 2008) e assim transformá-las em moléculas mais simples.

A biossorção é o processo que emprega materiais biológicos (biomassa microbiana), para a acumulação de substâncias orgânicas e inorgânicas a partir de soluções diluídas, fase líquida ou solvente que contém as substâncias a serem adsorvidas. As pesquisas iniciais com material biológico concentravam-se na remoção de metais e posteriormente foram ampliadas para substâncias orgânicas, como corantes têxteis (AKSU, 2005).

O processo de biossorção ocorre com a difusão do composto a ser adsorvido para a superfície da célula microbiana. A seguir, se houver afinidade química, o adsorvente se liga a superfície celular. O processo prossegue até atingir o equilíbrio entre a quantidade de substâncias ligadas aos sólidos e a sua porção restante na solução (RAMACHANDRA, AHALYA e KANAMADI, 2009).

Várias pesquisas têm demonstrado que corantes com estruturas diferentes podem ser eficientemente descoloridos por diversas espécies de fungos da podridão branca tais como *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Trametes hirsuta*, *Coriolus versicolor*, *Pycnoporus sanguineus*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Phlebia tremellosa*, *Neurospora crassa*, *Geotrichum candidum* (ASGHER et al., 2008; WESENBERG, KYRIAKIDES e AGATHOS, 2003; LEVIN et al., 2010). A Tabela 4 apresenta pesquisas realizadas com fungos da podridão branca, o corante tratado e o meio de degradação.

Tabela 4 - Pesquisas realizadas com fungos na degradação de corantes.

Espécie	Corante	Mecanismo	Referência
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Direct blue 15	Degradação enzimática	Pazarlioglu et al. (2005)
<i>Trametes versicolor</i>	Amaranth, reactive black 5, cibacron brilliant yellow, remazol brilliant blue R	Biodegradação	Champagne e Ramsay ,(2005)
<i>Schizophyllum commune, Ganoderma lucidum</i>	Solar golden yellow R	Biodegradação	Asgher et al.(2008)
<i>Fomes sclerodermeus</i>	Verde de malaquita	Biodegradação	Papinutti e Forchiassin (2004)
<i>Irpex lacteus, Pleurotus ostreatus</i>	Azo,diazo,ntraquinona, trifenilmetano, ftalocianina, corantes heterocíclicos	Biodegradação	Novotny et al.(2001)
<i>Fomes sclerodermus, Phanerochaete chrysosporium</i>	Verde de malaquita	Biodegradação	Papinutti et al.(2006).
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Disperse Orange 3, Disperse yellow 3	Biodegradação	Zhao e Hardin. (2007)

Fonte: Kaushik e Malik (2009).

Foi na década de 1980 que os fungos da podridão branca começaram a ser utilizados como opções para a degradação de compostos xenobióticos e descoloração de efluentes. Entre todos os tipos de fungos da podridão branca, *Phanerochaete chrysosporium* é um eficiente micro-organismo na descoloração de efluentes (RODRIGUEZ-COUTO, 2013; SENTHILKUMAR, PERUMALSAMY E JANARDHANA PRABHU, 2014; PAKSHIRAJAN E KHERIA, 2012).

Phanerochaete chrysosporium tem sido um modelo para estudos de degradação de compostos poluentes (BENNET et al., 2002) e foi inicialmente estabelecida sua

atividade na degradação de corantes no estudo realizado por Glenn e Gold (1983), os quais realizaram experimentos com os corantes Poly B-411, Poly R-481, e Poly Y-606 e constataram que os corantes são substratos para as enzimas de degradação da lignina. *Phanerochaete chrysosporium* é um fungo capaz de degradar componentes complexos tais como amido, celulose, pectina, lignina, lignocelulose, que são característicos em efluentes contendo corantes. Este fungo aparenta ser a melhor escolha para degradação de compostos xenobióticos e podem ser muito úteis no tratamento e disposição de efluentes têxteis (SENTHILKUMAR, PERUMALSAMY E JANARDHANA PRABHU, 2014).

Chagas e Durrant (2001) examinaram a descoloração de quatro azo corantes amaranço (50 mg.L^{-1}), new coccine (50 mg.L^{-1}) e laranja G (50 mg.L^{-1}) e tartrazina (10 mg.L^{-1}) por *Phanerochaete chrysosporium*. Em meio de cultura solidificada, obtiveram descoloração parcial de todos os corantes testados. Em meio de cultura líquida, *P. chrysosporium* descoloriu totalmente amaranço, new coccine e laranja G e 60% tartrazina. Atividades de manganês peroxidase e glucosidase podem estar envolvidas na descoloração dos corantes por *P. chrysosporium*.

Pant et al. (2008) trabalharam com o fungo *Phanerochaete chrysosporium* para remoção de corante Vermelho do Congo em solução mineral, sob regime em batelada e em condições de agitação, e investigaram a presença de fonte de carbono e nitrogênio suplementares na eficiência do processo. Estes autores obtiveram para a concentração de corante de 15 mg.L^{-1} , 89% de remoção do corante, e 88% de remoção DQO, em quinze dias de operação. Estes resultados foram obtidos para as culturas suplementadas com 5 g.L^{-1} de glicose e 2 g.L^{-1} de uréia. Os autores informaram que a adição de nutrientes como uréia e glicose foi imprescindível para a remoção do poluente e ainda ressaltaram que o uso de glicose propiciou uma faixa ácida no experimento, que favoreceu o crescimento dos micro-organismos, em detrimento aos resultados do experimento quando realizados na ausência de cossubstrato.

Senthilkumar, Perumalsamy e Janardhana Prabhu (2014) avaliaram a remoção de cor de meio líquido contendo 1 g.L^{-1} do corante Amido Black 10B por *Phanerochaete chrisosporium*. A glicose foi o cossubstrato adicionado ao meio nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1 e 2% (mg/mg) e uma mistura de fosfato dihidrogênio de amônio e cloreto de amônio, na razão de 5:1, a qual foi adicionada nas concentrações

de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 e 1% (mg/mg). A maior eficiência de remoção de cor (97%) ocorreu quando da adição de 0,5 g.L⁻¹ de glicose e de 0,5% da fonte de nitrogênio, em seis dias de batelada.

Apesar do potencial dos fungos em degradar espécies complexas e tóxicas como os corantes, é necessário propiciar modos mais eficazes para maximizar a ação biológica. A perda de biomassa em reatores com células livres é um dos principais fatores que diminui a taxa de degradação de poluentes e o micro-organismo não sobreviveria durante um longo período de tempo (SOLIS, 2012) sendo preciso à imobilização de micro-organismos.

A descoloração tem sido feita em reatores, reatores alimentados, semi-contínuos e contínuos, com diferentes tipos de configuração e tornam-se mais eficazes quando a biomassa é imobilizada em um meio suporte inerte (RODRIGUEZ-COUTO et al., 2004). A aplicação de suportes naturais pode causar problemas no reator, por exemplo, a degradação e a perda de material suporte podem levar ao bloqueio da corrente por resíduos e do fluxo constante do efluente e a perda permanente de enzimas da matriz extracelular do fungo (TANG E ZHANG, 2011).

A imobilização da biomassa fúngica é vantajosa quando o efluente tem substâncias tóxicas e o crescimento celular é difícil, pois não requer um suplemento contínuo de nutrientes e pode se reger e ser reutilizada por muitos ciclos (SOLIS, 2012), mais resiliência nas perturbações ambientais, facilidade na separação das células do meio líquido e favorecimento à recirculação de oxigênio e transferência de massa (RODRÍGUEZ-COUTO et al., 2001).

A descoloração de corantes sintéticos por fungos da podridão branca é mais eficiente possui baixo custo, ecologicamente sustentável comparada às outras técnicas, e uma alternativa em relação aos métodos tradicionais para a remoção de corantes (COUTO, 2009).

4. MATERIAIS E METODOS

A pesquisa foi desenvolvida em escala laboratorial, no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) no Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) com intuito de verificar o tratamento do efluente têxtil *in natura*, nas diluições de 25% (v/v), 50% (v/v), 75% (v/v) e efluente bruto 100% contendo o corante índigo. O efluente têxtil *in natura* foi proveniente de uma indústria têxtil localizada na unidade fabril do município de Maracanaú, região Metropolitana de Fortaleza (CE)-BR. O efluente foi coletado do tanque de equalização da estação de tratamento da indústria durante o ano de 2016, semanalmente, totalizando 20 coletas para cada diluição estudada e efluente bruto. Para o tratamento do efluente têxtil *in natura* diluído e bruto foi utilizado um reator biológico de leito fixo, escoamento contínuo e fluxo ascendente com biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium*.

4.1 Cultivos do micro-organismo e produção de esporos

A espécie *Phanerochaete chrysosporium* foi cultivada em meio de cultura com a composição (g.L⁻¹): extrato de levedura (2,0), glicose (20,0), K₂HPO₄ (1,0), KH₂PO₄ (0,6), MgSO₄ (0,5), peptona (2,0) e ágar (18,0). O meio foi vertido em placas de Petri, e, em seguida, realizado a inoculação do micro-organismo.

As placas foram mantidas sob 28°C±2 em estufa microbiológica, durante sete dias. Após este período os esporos foram removidos com uso de solução salina isotônica (0,9% m/v) acrescida de 80 µL de Tween 80 e adicionada em cada placa 5 mL, obtendo-se a suspensão de esporos e transferida para tubos de ensaio.

Para contagem dos esporos foi preparada uma solução utilizando 50 µL da suspensão de esporos, previamente agitada em agitador tipo vórtex, acrescido de 950 µL de solução salina (0,9%) com Tween 80, resultando em diluição de 1:20. Posteriormente, 20 µL da solução preparada foram transferidos para uma câmara de Neubauer a fim de proceder à contagem dos esporos em microscópio óptico da marca Opton com aumento de 400x. Para o cálculo do número de esporos foi empregada a Equação 1, descrita por Sampaio (2005).

$$C \text{ (esporos/mL)} = N * \text{diluição} * V \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo: C: concentração de esporos.mL⁻¹

N: Média da soma dos quadrantes de esporos contados

V: volume da Câmara de Neubauer (2,5 x 10⁵ mL)

4.2 Imobilização da biomassa no reator

Phanerochaete chrysosporium foi imobilizado em espuma de poliuretano, cortada em cubos de 2 cm de aresta. Foram utilizados 40 gramas de espuma de poliuretano distribuídas equitativamente em 8 redes de polietileno previamente lavadas e secas em estufa. Em seguida, foram colocados em recipientes com volume total de 2 L e volume útil de 1,5 L contendo meio nutritivo com macro e micronutrientes, e esterilizados em autoclave por 20 minutos a 121°C. A inoculação dos esporos fúngicos foi realizada próxima ao Bico de Bunsen, na concentração de 2 x 10⁶ esporos.mL⁻¹. A concentração de esporos utilizada foi definida de acordo com Rodrigues e Marinho, (2012).

O meio nutritivo com macronutrientes teve a composição em (g.L⁻¹): glicose (0,5), NaNO₃ (0,25), MgSO₄.7H₂O (1,0), CaCl₂.H₂O (0,04), (NH₄)₂SO₄ (0,5), KH₂PO₄ (2,0), H₂MoO₄ (0,02), MnSO₄ (0,02), Fe₂(SO₄)₃ (0,02) e ZnSO₄.7H₂O (0,01) (ANDRADE, 2013).

Foram adicionados 10 mL.L⁻¹ de solução de micronutrientes que continham em sua composição (g.L⁻¹): MgSO₄.7H₂O (3,0), NaCl (1,0), MnSO₄.H₂O (0,5), FeSO₄.7H₂O (0,1), ZnSO₄.H₂O (0,1), CoCl₂.6H₂O (0,1), CaCl₂.2H₂O (0,082), H₃BO₃ (0,01), CuSO₄.5H₂O (0,01) (ANDRADE, 2013).

Os recipientes receberam aeração por meio de mini-compressores. A cada 48 h o meio de cultura foi trocado, conforme Andrade (2013), até a formação do biofilme na superfície do material suporte. Após esse período, a biomassa dos recipientes foi transferida para o reator o qual foi operado em regime de escoamento contínuo.

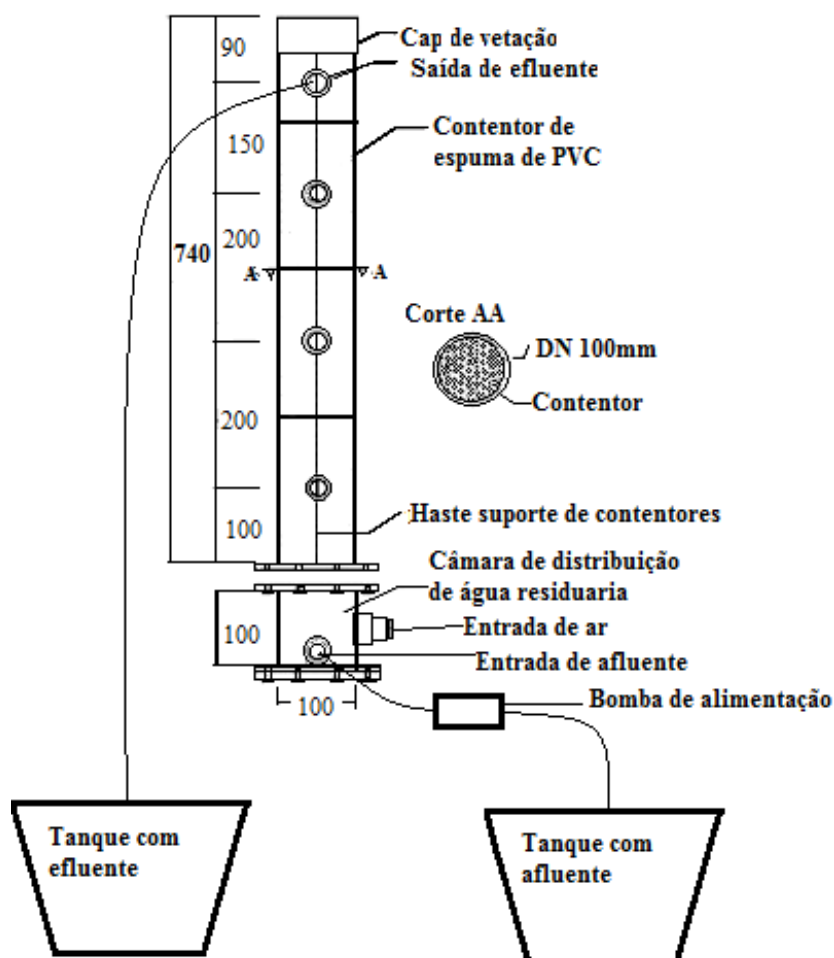
4.3 Montagem e operação do reator

O reator utilizado durante o estudo foi confeccionado em acrílico, com volume útil de 4 L, e diâmetro interno de 100 mm e 840 mm de altura (Figura 5). A estrutura possuía dispositivos de entrada e saída para a água residuária e orifícios para entrada de

ar, a qual foi provida por mini-compressores, com 220 KW de potência e vazão de aproximadamente $4,1 \text{ L.min}^{-1}$. O tempo de detenção hidráulica (TDH) utilizado foi de 12 h.

Ao longo do eixo longitudinal do reator foram colocados contentores, que são placas perfuradas de PVC, possuindo no centro passagem para uma haste em inox, fixados por encaixe no fundo do reator. A função dos contentores era a de evitar o descolamento do meio suporte e consequente arraste da biomassa do reator.

Figura 5 - Reator aeróbio de leito fixo e escoamento contínuo e fluxo ascendente.



Fonte: Modificado de Rodrigues (2006).

A água residuária *in natura* foi coletada do tanque de equalização da indústria têxtil utilizando frasco de polietileno de 5 L, previamente descontaminado com ácido clorídrico a 10%. O afluente que alimentou o reator foi preparado a partir do efluente têxtil *in natura* nas diluições percentuais de 25% (v/v), 50% (v/v) e 75% (v/v) e água de torneira e para 100% foi somente o efluente *in natura*. O meio diluído ou bruto

estudados eram acrescidas de 10 mL.L^{-1} de solução de micronutrientes e de macronutrientes (g.L^{-1}): KH_2PO_4 (0,2), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,5), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1) e glicose (0,5) e o pH era ajustado para o valor de $5 \pm 0,05$, com ácido sulfúrico P.A (ANDRADE, 2013). O volume do efluente *in natura* afluente ao reator era de 16 L , para os percentuais de 25%, 50% e 75%. Para o percentual de 100% o volume do afluente era de 12 L. O efluente *in natura* que alimentou o reator era armazenado no tanque com afluente, e uma bomba peristáltica o fornecia ao reator. A vazão da bomba era de $0,203 \text{ L.h}^{-1}$ ($\pm 0,05$) para a diluição de 25% (v/v) e 50% (v/v) e $0,25 \text{ L.h}^{-1}$ ($\pm 0,05$) para a diluição a 75% (v/v) e 100%. A vazão da bomba era monitorada afim de manter o TDH no tempo de 12 h.

O reator foi inoculado novamente ao início da operação com água residuária a 75% (v/v) sendo uma nova biomassa presente no reator, pois a anterior devido a problemas de oxigenação houve perda de eficiência.

O reator foi operado na diluição de água residuária de 25% nos meses de março e abril, para a diluição de 50% nos meses maio e junho, para a diluição de 75 % de agosto a outubro e para o efluente bruto a 100% de outubro a dezembro de 2016. As coletas do efluente *in natura* eram feitas semanalmente.

4.4 Monitoramento do reator

O reator foi monitorado por meio das determinações de concentração de corante, DQO, pH, amônia, nitrato e nitrito.

O pH foi medido com pHmetro de bancada da marca QUIMIS. A determinação da concentração de corante foi estimada usando um espectrofotômetro UV-Vis – modelo Thermo Scientific™ Evolution 60S -, com a leitura em absorbância (λ : 660 nm), através de curva de calibração construída, que, a partir dos padrões com concentrações conhecidas do corante (DyStar® Indigo Vat dye 40% Solution – nas concentrações de 0, 5, 1, 5, 10, 15, 20, 30 e 50 mg.L^{-1}) obtinham-se as absorbâncias correspondentes e estabelecendo relações entre concentração de corante e absorbância (RODRIGUES et al., 2011).

As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a equação 2.

$$\text{Descoloração} = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo: A_0 :absorbancia inicial
 A_1 :absorbancia final

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

Tabela 5 - Variáveis monitoradas e métodos empregados.

Variável	Método Empregado	Referência
Corante	Espectrofotometria	Rodrigues, (2011)
pH	Potenciometria	APHA, (2005)
DQO	Digestão com dicromato em meio ácido	APHA, (2005)
Amônia	Nesslerização direta	APHA, (2005)
Nitrito	Colorimétrico	APHA, (2005)
Nitrato	Colorimétrico com salicilado de sódio	Rodier, (1975)

Fonte: Autor (2017).

4.5. Microbiologia do reator

Para a realização da análise microbiológica, a biomassa aderida ao meio suporte presente no reator foi removida para análise fazendo uso de Erlenmeyer contendo solução salina (0,9%) e pérolas de vidro com o intuito de aumentar o atrito, sob agitação promovida por meio de Vortex.

Para a contagem de micro-organismos realizaram-se diluições em série e plaqueamentos em placas de Petri contendo meios seletivos: meio Martin, para a contagem de colônia de fungos e meio Nutriente Agar para contagem do número de colônias de bactérias.

O meio Martin era composto de (g.L⁻¹): K₂HPO₄ (1,0), peptona (5,0), KH₂PO₄ (0,5), MgSO₄.7H₂O (0,5), dextrose (10,0), extrato de levedura (0,5), rosa bengala (0,033) e ágar (18,0).

Alíquotas de 1 mL foram retiradas da solução salina contendo biomassa e transferidas para tubos contendo 9 mL de solução salina (0,9%). Novamente, alíquota de 1 mL era retirada e transferida para novos tubos com 9 mL de solução salina e assim sucessivamente até obter concentrações seriadas de 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ e 10⁻⁵. A seguir

200µL de cada diluição foram adicionadas às placas contendo o meio específico para o crescimento de fungos e bactérias, e espalhada com alça de Drygalski. Cada diluição foi feita em duplicada.

As placas foram mantidas à temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$) durante 2 dias para a contagem de bactérias e 5 dias para a contagem de fungos.

4.6. Quantificação da biomassa aderida ao material suporte (Sólidos Suspensos Voláteis - SSV)

Ao fim das fases operacionais, um cubo de espuma de poliuretano contendo a biomassa aderida, foi transferido para erlenmeyer contendo solução salina (0,9%) e pérolas de vidro e foi submetido à agitação vigorosa. Após agitação vigorosa do conjunto, a suspensão resultante foi submetida à filtração e a quantificação da biomassa se deu pela análise gravimétrica de sólidos em suspensão voláteis (SSV), realizado conforme APHA (2005).

4.7. Ensaio de adsorção do corante no biofilme

Este ensaio foi realizado com o objetivo de verificar a quantidade de corante aderido ao biofilme. Para este fim, um cubo contendo biomassa imobilizada foi retirado do reator e transferido para erlenmeyer contendo solução salina (0,9%) e pérolas de vidro. Em seguida, o conjunto foi submetido à agitação vigorosa para propiciar a remoção de biomassa do meio suporte.

O meio foi então centrifugado a 3500 rpm e o sobrenadante foi separado da biomassa. Metanol foi utilizado como solvente para remover o corante adsorvido, de modo que 10 mL do foram adicionado ao tubo contendo a biomassa, permanecendo em contato durante 20 min. Depois deste período, foi adicionado mais 5 mL de metanol, seguido de homogeneização e centrifugação e leitura do sobrenadante em espectrofotométrica a 660 nm (ANDRADE, 2013).

4.8. Ensaio de adsorção no meio suporte

Neste ensaio foi utilizado um frasco de vidro de 4 L, ao qual foram adicionados 12 g de cubos de espuma de poliuretano previamente secos em estufa. Este recipiente recebeu 3 L do efluente *in natura* e de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de glicose e de micronutrientes e

macronutrientes. O efluente para o teste de adsorção foi preparado igual ao afluente que alimentou o reator.

A capacidade máxima de adsorção do corante na espuma de poliuretano, empregada como material suporte foi monitorado a partir da sua concentração inicial no meio durante um período de 2 h, nos intervalos de 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 minutos (ANDRADE, 2013). A Equação 3 foi utilizada para encontrar a massa total de corante adsorvido no material suporte.

$$\text{Massa de corante adsorvida (mg)} = (C_0 - C_e) \times V \quad (\text{Equação 3})$$

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

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

V: Volume (L)

4.9. Análise de subprodutos da degradação via espectrofotometria UV-Vis

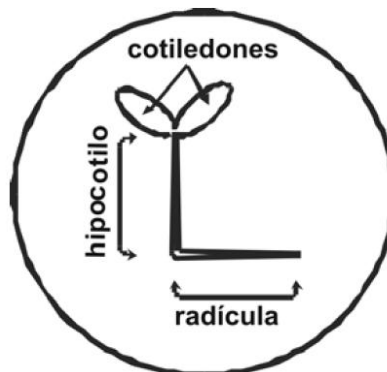
O levantamento espectrofotométrico das bandas de absorção foi realizado em todas as amostras do estudo, em cada amostra de afluente e efluente do reator, a fim avaliar de forma preliminar a degradação do corante e a possível formação de subprodutos da degradação do corante. Para tanto, foram realizadas “varreduras” entre 200 e 1000 nm das amostras filtradas em espectrofotômetro UV-Vis (Thermo *Evolution 100*).

4.10. Teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*.

O teste de toxicidade foi realizado de acordo com Sobrero e Ronco (2008) com modificações. Em todos os testes foram utilizadas sementes do mesmo lote de alface (*Lactuca sativa*). O teste foi conduzido em placas de Petri com 10 cm de diâmetro em triplicada para cada condição da água residuária sem tratamento e após o tratamento. Para a realização do teste foi colocado em cada placa Papel de filtro Whatman nº3 ou equivalente, o qual foi embebido com 4 mL de cada amostra, onde com auxílio de uma pinça, 20 sementes foram acomodadas sobre o papel, com espaço suficiente entre elas para permitir o crescimento. Após o preparo das placas cada uma foi individualmente envolvida em plástico filme, a fim de evitar a evaporação do líquido contido nas placas e acondicionado em uma caixa de isopor, protegidas da luz, durante 120 h. O controle foi composto por água de torneira. Ao fim do período de exposição foram mensuradas as

radículas e os hipocótilos (Figura 6) utilizando uma régua e contabilizadas o número de sementes germinadas.

Figura 6 – Esquema da plântula de *Lactuca sativa* após o período de exposição.



Fonte: Sobrero e Ronco (2008).

O percentual de germinação relativa GR(%) para cada amostra foi calculado usando a equação 4 e os percentuais de inibição do crescimento relativo das radículas ICRR(%) e do crescimento relativo do hipocótilo ICRH(%) foram calculadas a partir dos valores médios para cada amostra, utilizando as equações 5 e 6, respectivamente.

Germinação Relativa GR (%):

$$GR(\%) = \frac{NE}{NC} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo: NE = número de sementes que germinaram na amostra de efluente;
NC = número de sementes que germinaram no controle;

Inibição do Crescimento Relativo das Radículas ICRR (%):

$$ICRR(\%) = \frac{MC_r - ME_r}{MC_r} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo: ME_r = média do crescimento das raízes na amostra de efluente;
MC_r = média do crescimento das raízes no controle;

Inibição do Crescimento Relativo do Hipocótilo ICRH (%):

$$ICRH(\%) = \frac{MC_h - ME_h}{MC_h} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo: MEh = média do crescimento dos hipocótilos na amostra de efluente;
MCh = média do crescimento dos hipocótilos no controle;

4.11.Tratamento estatístico

O perfil espacial dos parâmetros analíticos analisados foi utilizado representações gráficas do tipo *Box-plot*, possibilitando a visualização da assimetria da distribuição, a faixa de variação dos dados, além de permitir a detecção de possíveis *outliers*. Além disso, permitiu a visualização dos parâmetros mínimo, mediana, máximo, Quartil 1 (Q1) e Quartil 3 (Q3), sendo que esses dois últimos representam 25% das amostras que estiveram naquele intervalo de valores e 75% das amostras que estiveram naquele intervalo de valores, respectivamente. Os dados obtidos em todas as etapas foram analisados por meio da análise de variância (ANOVA) (fator único) com teste de Tukey para comparar os resultados e obter o parâmetro estatístico. As leituras foram consideradas significativas a um nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do efluente bruto

O efluente têxtil *in natura* da indústria, coletado do tanque de equalização, semanalmente foi caracterizado antes da diluição, ajuste de pH e adição dos macronutrientes e micronutrientes e glicose. Os valores referentes ao período de cada condição estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 6 - Características físico-químicas do efluente *in natura* do tanque de equalização da indústria .

Parâmetros		25%	50%	75%	100%
pH	Média	9,9	9,7	9,5	9,1
	Máximo	10,6	10,6	12,0	10,3
	Mínimo	9,4	8,5	7,9	7,3
Corante (mg.L ⁻¹)	Média	57,0	56,38	128,8	44,4
	Máximo	116,8	77,1	209,8	79,8
	Mínimo	32,4	26,4	74,3	11,0
DQO (mg.L ⁻¹)	Média	2291,3	2734,9	3356,4	2314,7
	Máximo	3848,9	4987,78	5529,0	2852,9
	Mínimo	960,2	1660,1	1941,4	1775,4
DQO _{solúvel} (mg.L ⁻¹)	Média	1634,4	1705,1	2300,2	1855,4
	Máximo	3762,8	3005,2	3433,1	2381,8
	Mínimo	770,7	1226,6	991,7	1335,0
Amônia (mg.L ⁻¹)	Média	43,3	41,4	65,3	45,7
	Máximo	74,4	57,2	108,3	62,9
	Mínimo	29,2	16,8	22,6	33,8
Nitrato (mg.L ⁻¹)	Média	1,3	2,3	1,6	1,8
	Máximo	2,4	4,3	2,6	3,3
	Mínimo	0,6	1,0	0,4	0,8
Nitrito (mg.L ⁻¹)	Média	22,8	9,5	9,8	7,1
	Máximo	41,7	12,8	13,8	9,8
	Mínimo	5,9	7,1	6,4	3,1

Fonte: Autor (2017).

A caracterização do efluente *in natura*, antes das diluições, permitiu constatar variados valores de DQO total e solúvel, que estão associados às diversas etapas que ocorrem na indústria têxtil, principalmente na de beneficiamento, decorrente do tingimento. Outro componente desta variação de DQO total e solúvel é devido aos diferentes tipos de efluentes provenientes dos outros setores da indústria, que acabam sendo todos recolhidos e destinados ao tanque de equalização da estação de tratamento de esgoto (ETE) da indústria, local de coleta da água residuária desta pesquisa. Portanto, a carga poluidora, influenciou diretamente na oscilação da DQO total e solúvel, que é dependente das características do esgoto *in natura* no dia da coleta.

O pH da caracterização do efluente *in natura*, antes das diluições, também variou, e no período da coleta para a condição de 25% (9,4 - 10,6) e 50% (8,5 - 10,6) os valores foram alcalinos e para a condição de 75% (7,9 - 12,0) e 100% (7,3 - 10,3) manteve-se entre a neutralidade e alcalinidade, faixa essa desfavorável para o crescimento fúngico (GRIFFIN, 1994). O efluente produzido no processo de tingimento é o principal responsável pelo pH do efluente *in natura* na faixa alcalina. O tingimento do tecido por índigo ocorre em solução alcalina de hidróxido de sódio e dititionito sódio como agente redutor para torná-lo solúvel em água, ou seja, reduzi-lo a sua forma leuco (MUCHEN et al., 2015).

Os compostos nitrogenados do efluente têxtil *in natura*, antes das diluições para a caracterização apresentaram concentrações diferentes no período de realização das condições estudadas, principalmente amônia quando foi feita a diluição de 75% (22,6 mg.L⁻¹ - 108,3 mg.L⁻¹) e nitrito para a diluição de 25% (5,9 mg.L⁻¹ - 41,7 mg.L⁻¹). A variação nas frações nitrogenadas deve-se principalmente ao recebimento no tanque de equalização de efluentes provenientes da cozinha e do banheiro da indústria em estudo.

O efluente têxtil *in natura* apresentou, visualmente, intensa coloração azul (Figura 7) em todas as concentrações estudadas, a qual pode ser atribuída à presença de corantes oriundos dos processos de tingimento e lavagem do tecido produzido, onde no segundo há perda de corante e levado para o efluente.

Figura 7 – Efluente *in natura* coletado do tanque de equalização da indústria em estudo.



Fonte: Autor (2017).

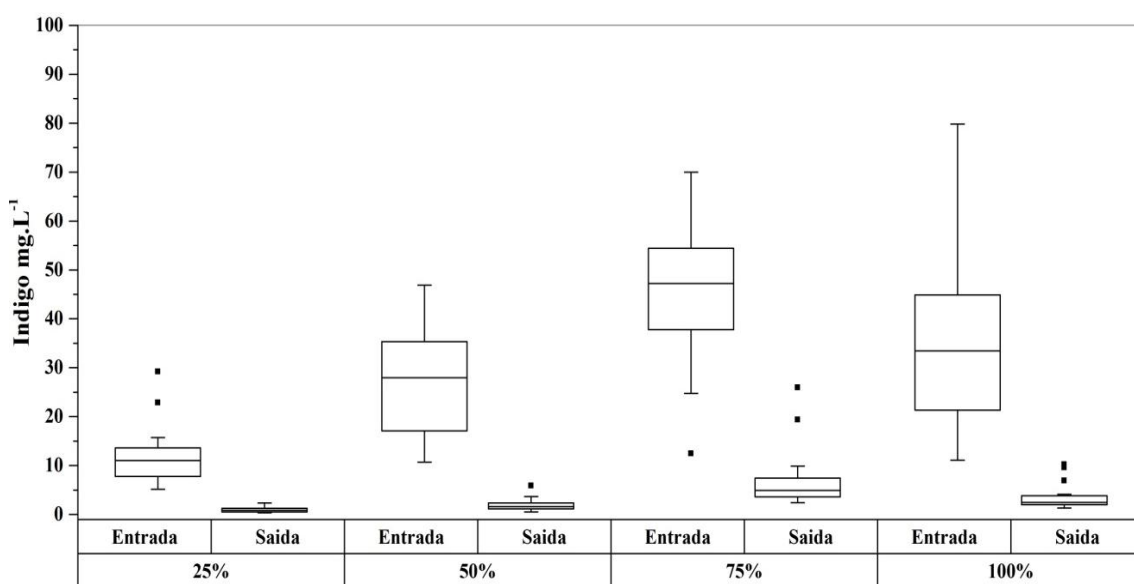
5.2. Monitoramento do reator nas condições estudadas

Na Figura 8 está apresentado o perfil das distribuições das concentrações do corante índigo no efluente têxtil *in natura* nas diluições estudadas. Observou-se que nas quatro diluições estudadas houve redução na concentração de índigo na saída do reator, ou seja, após o tratamento e seus valores se mantiveram abaixo de 10 mg.L^{-1} , com exceção das saídas 4 ($19,39 \text{ mg.L}^{-1}$) e saída 5 ($25,9 \text{ mg.L}^{-1}$) na diluição de 75%, cujo os pontos, que estão além dos extremos do boxplot são outliers, valores muito diferentes do conjunto de dados. A quantidade de corante presente no efluente, na entrada do reator, pode ter influenciado na eficiência do mesmo, como também a presença de espécies tóxicas ao fungo proveniente de outras etapas dos processos de beneficiamento do tecido.

A entrada do reator para a diluição de 25% apresentou dois outliers superiores, os quais são a entrada 1 ($29,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e entrada 2 ($22,8 \text{ mg.L}^{-1}$) e um outlier inferiores na entrada 16 ($12,4 \text{ mg.L}^{-1}$) para a diluição a 75%. A Figura 8 permite concluir que os valores de entrada para a diluição a 25% foram mais homogêneos em comparação com as outras diluições estudadas, ou seja, apresentaram uma variabilidade menor, principalmente, se confrontada com a diluição a 100%. A entrada do reator para a diluição de 100% apresentou grande variabilidade e muitos valores iguais à diluição de 75% e alguns a diluição de 25%. O que pode está relacionada ao período de coleta do efluente têxtil *in natura* utilizado na diluição de 100%. A coleta ocorreu quando a

indústria diminuiu as suas atividades produtivas e consequentemente reduziu a quantidade de corante do efluente e/ou a uma maior contribuição dos outros setores industriais que poderiam aumentar a diluição da água residuária no tanque de equalização, onde o efluente têxtil *in natura* foi coletado. A quantidade de corante que entrou no reator nas diluições estudadas mostrou-se não ser tão significativa na atuação do fungo para o tratamento do efluente têxtil, pois as saídas do reator nas diluições estudadas apresentam valores próximos, como pode ser observado na Figura 8.

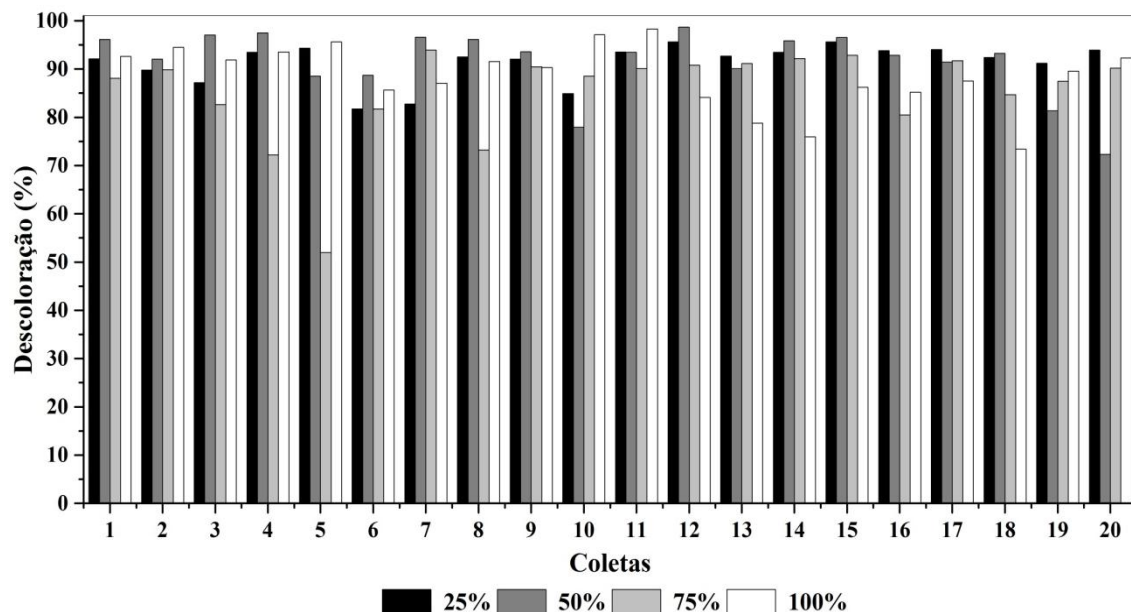
Figura 8 - Variação nas concentrações do corante índigo no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100%, com TDH de 12 h.



Fonte: Autor (2017).

Os perfis de remoções do corante (Figura 9) do efluente *in natura* nas diluições estudadas mostraram que, provavelmente, o fungo foi hábil em utilizá-lo como fonte de carbono e, consequentemente, reduzir a cor após o tratamento pela clivagem do grupo cromóforo. O reator apresentou remoção média de $91,3 \pm 4,0\%$, para a diluição de 25% com uma concentração corante afluente de $11,80 \text{ mg.L}^{-1}$, na diluição de 50% foi de $91,5 \pm 6,9\%$ com concentração média de corante afluente de $26,9 \text{ mg.L}^{-1}$, para 75% foi de $82,2 \pm 9,9\%$ com concentração média de corante afluente de $46,03 \text{ mg.L}^{-1}$ e para a diluição de 100% foi de $88,5 \pm 6,7\%$ com concentração média de corante afluente de $36,97 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 9 - Percentual de remoção de corante no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.



Fonte: Autor (2017).

A elevada eficiência de remoção do corante, provavelmente, foi corroborada pelo uso da biomassa fúngica imobilizada, uma vez que nessa configuração, a mesma pode se regenerar e o reator pode ser reutilizado por um período de tempo mais longo e suportar cargas de efluentes com substâncias tóxicas (SOLIS, 2012).

O mesmo foi observado nos estudos de Tan et al.(2014) que verificaram a descoloração de Acid Red B pelo fungo *Magnusiomyces ingens* em células imobilizadas em alignato de cálcio. Os experimentos foram conduzidos em frascos de 250 mL e uma concentração de células de 40 g.L^{-1} em peso seco para pellets em alignato de cálcio, com inoculo inicial de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 g.L^{-1} e concentração de corante inicial de g.L^{-1} 50, 100, 150, 200, 250 e 300 mg.L^{-1} . Seus resultados mostraram que quanto maior o inoculo inicial mais rápido é remoção de corante, devido à quantidade de biomassa. E igualmente mostraram que o fungo imobilizado podia tolerar o Acid Red B acima de 1200 mg.L^{-1} , e mais de 60% de remoção de cor com 60h. A imobilização da espécie fungica mostrou alta estabilidade e poderosa adaptabilidade para uma variedade de condições ambientais, incluindo quantidade de oxigênio disponível, temperatura e pH e a imobilização permite reutilizar a mesma biomassa durante um maior período de tempo. O estudo de Tan et al (2014) utiliza um reator de batelada, ou seja, aquele no qual não há fluxo entrado ou saindo, enquanto que nesta pesquisa foi utilizado um reator

de fluxo contínuo, que consiste na entrada ininterrupta de fluxo com entrada e saídas contínuas. Apesar da pesquisa do autor supracitado usar um reator com condições diferentes do desta pesquisa, é importante ressaltar que foi utilizada biomassa imobilizada em ambas e que este fato contribuiu para uma remoção de cor eficiente. Ou seja, a imobilização, também influenciou positivamente, como nesta pesquisa.

O fungo empregado nesta pesquisa é capaz de produzir enzimas lignolíticas como lacase (Lac) e manganês peroxidase (MnP), comum nas espécies da podridão branca, que possuem um grande potencial em descolorir corantes, também demonstrado no estudo de Zhang et al.(2016) que utilizou o fungo da podridão branca *Trametes* sp.48424 para a produção das enzimas MnP e Lac e descoloração das soluções de corante Índigo carmim (IC, corante índigo), Remazol brilliant blue R (RBBR, corante antraquinona), Remazol brilliant violet 5R (RBV5R, corante azo), Methly green (MG, corante trifenilmetano) na concentração de 100 mg.L⁻¹. A remoção de cor foi de 94,6% (IC), 85,0% (RBBR), 88,4% (RBV5R) e 93,1% (MG) pela enzima MnP. A enzima Lac foi capaz de descolorir 10,4% (IC), 24,6% (RBBR) e 58,8% (MG).

Outro ponto importante a considerar, neste estudo, foi a presença do meio suporte, como ponto positivo na eficiência no processo de descoloração alcançado. Pois, segundo Spina et al.(2012), a presença deste meio suporte é capaz de criar um microambiente protegido do efluente, e desta forma manter a biomassa preservada, favorecendo a ação enzimática, mesmo em faixas de pH desfavorável. Em sua pesquisa, utilizaram um fungo da podridão branca (*Bjerkandera adusta*), como o da espécie empregada nesta pesquisa, aderido a um material suporte (cubos de esponja de poliuretano) em frascos de 200 ml com efluente têxtil *in natura*. Ao final do processo, a cor foi reduzida em mais de 60% se comparada com os valores iniciais.

Os resultados dos percentuais de remoções do corante entre as quatro diluições estudadas foram comparados estatisticamente com o auxílio da análise estatística das variâncias (ANOVA) que verifica se há diferenças em pelo menos um par de médias nas condições estudadas, ao nível de significância escolhida. Os resultados da ANOVA indicaram que ocorreram diferenças significativas ($p < 0,05$) em pelo menos uma condição estudada com $p = 0,02322$. O Teste Tukey permite testar qualquer diferença, entre duas médias de condições testadas, após concluir pela ANOVA, que há diferenças significativas entre os tratamentos. O Teste de Tukey mostrou que as diluições 50% e

25%, 100% e 25%, 100% e 50% e 100% e 75% apresentaram médias estatisticamente iguais de remoção de corante. Enquanto as diluições 25% e 75% e as diluições 50% e 75% apresentaram diferenças significativas, ou seja, ao se confrontar essas condições elas apresentam contrastes entre si. Avaliando separadamente as médias das eficiências de remoção do corante que apresentaram diferenças, é possível inferir que as diluições 25%, 50% e 75% não apresentam médias muito discrepantes, portanto a diluição a 75% mostrou-se mais vantajosa por ser nessa condição a maior concentração de corante no efluente na entrada do reator.

Nos estudos de Pakshirajan e Kheria (2012) empregando o mesmo fungo utilizado nesta pesquisa - *P. chrysosporium*, em um reator rotacional de contato de fluxo contínuo para tratar efluente têxtil *in natura* de uma indústria localizada em Punjab, Índia. O efluente foi diluído na proporção de 1:1 com adição de glicose de 1 a 10 g.L⁻¹ e macronutrientes e micronutrientes iguais ao desta pesquisa, com tempo de retenção hidráulica de 48 h. Os autores obtiveram descoloração de 83% quando adicionaram 10 g.L⁻¹ de glicose, entretanto essa eficiência foi similar quando foi utilizado 5 g.L⁻¹ e eficiência baixa com glicose inferior 5 g.L⁻¹.

Enquanto que, Anastasi et al (2011) quando avaliaram a remoção de corantes ácidos e reativos de efluentes simulados e reais de uma tinturaria, utilizado o fungo da podridão branca *Bjerkandera adusta* em um tempo reacional de 7 dias, verificaram que o fungo suportou concentrações de corantes de até 5000 mg.L⁻¹, alcançando percentuais de descoloração acima de 96% para esta concentração.

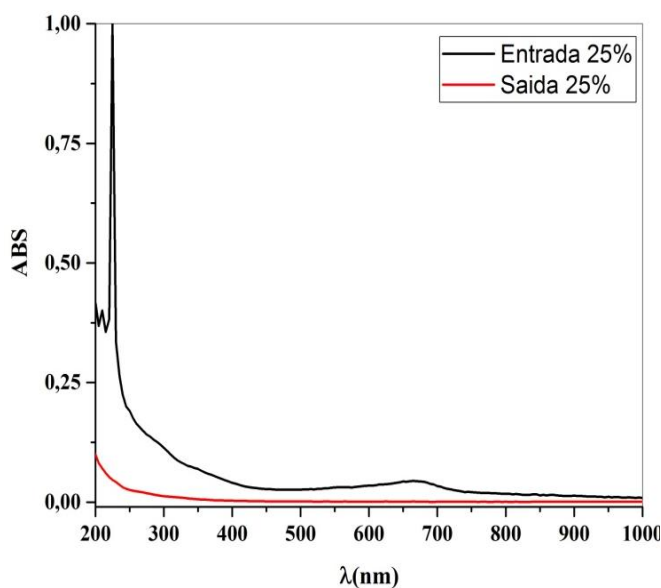
Spina et al.(2014) utilizou o fungo da podridão branca *Trametes pubescens* MUT 2400 no tratamento de dois efluente têxteis *in natura* (T1 e T2) fortemente coloridos de uma indústria de Bergamo, Itália . Foi utilizado reator de coluna de bolha (BCR) com o efluente T1, reator de leito fixo (FBR) com recirculação do efluente de 1 L.h⁻¹ e um reator de tanque agitado (STR), os dois últimos com o efluente T2 o tempo de tratamento foi de 48h. O BCR obteve uma descoloração de 31%, o FBR de 33,1% e o STR de 86%. Os autores atribuíram a baixa descoloração do efluente no BCR à configuração do reator e necessário a otimização dos parâmetros. Enquanto, que para o FBR a baixa transferência de oxigênio para o meio foi o fator limitante na descoloração deste reator. A apropriada homogeneização do líquido e transferência de oxigênio para o meio, foi o provável fator que os autores atribuíram a boa descoloração do STR.

A seleção da mais sustentável tecnologia e otimização dos parâmetros de trabalho são fatores chave para o desenvolvimento e aplicabilidade de um tratamento fungo, a escolha errada de um reator pode diminuir a eficiência do processo. Os reatores de fluxo contínuo têm como vantagem receber continuamente o fluxo a ser tratado e saída interrompida, menor números de etapas para escalonamento, maior eficiência energética.

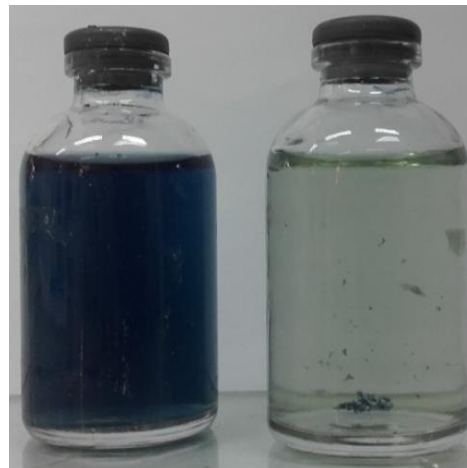
No que se refere à verificação do mecanismo de degradação do corante índigo, presente no efluente *in natura* estudado, foram realizadas as análises de espectrofotometria ultravioleta visível, para todas as coletas de todas as condições estudadas na entrada e saída do reator. O espectro demonstrou o comportamento apresentado pelo efluente antes e depois do tratamento no reator biológico na região dos compostos aromáticos compreendidos entre 200-350 nm e na região do cromóforo entre 600-700 nm.

Na Figura 10a está apresentado o espectro da varredura para o efluente têxtil na diluição de 25% na entrada ($11,32 \text{ mg.L}^{-1}$) e saída do reator ($0,49 \text{ mg.L}^{-1}$) – coleta 15, que apresentou maior eficiência. Ao analisar o espectro da varredura do efluente nesta concentração pode-se perceber a ocorrência da biodegradação como mecanismo de remoção do corante por meio da quebra do grupo cromóforo situado entre 600-700 nm (região visível) pelo desaparecimento da sua banda e ausência de cor. Os compostos aromáticos presentes no efluente foram completamente mineralizados, pois entre 200-350 nm (região ultravioleta) ao se comparar a entrada e a saída do reator observou-se o desaparecimento das bandas correspondentes aos compostos aromáticos presentes nessa região. Na Figura 10b é mostrado o aspecto visual do efluente a 25% antes e após o tratamento com a ausência de coloração na saída do reator.

Figura 10 - Varredura do corante índigo na melhor remoção da diluição de 25% - coleta 15 (a) varredura (b) efluente têxtil à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.



(a)

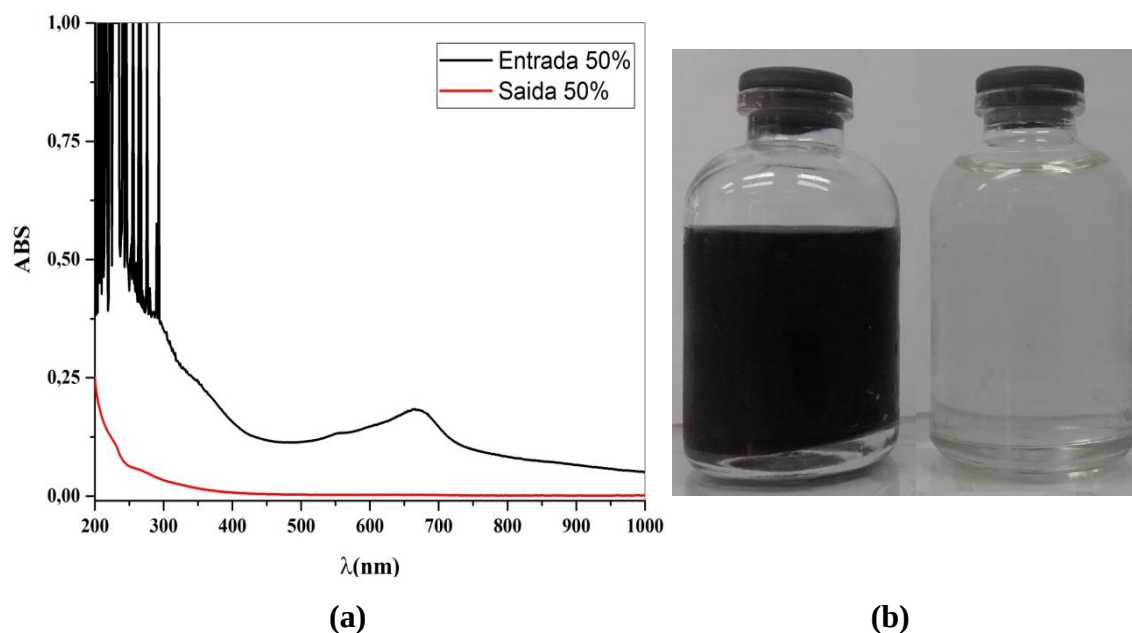


(b)

Fonte: Autor (2017).

Na Figura 11a está apresentado o espectro da varredura para o efluente na diluição de 50% na entrada ($46,88 \text{ mg.L}^{-1}$) e saída ($0,62 \text{ mg.L}^{-1}$) do reator para a coleta 12 que obteve maior eficiência. Os compostos aromáticos na entrada do reator ultrapassaram a capacidade de detecção do instrumento utilizado, ou seja, estavam presentes em quantidade elevada, pois o efluente não foi diluído para a realização da varredura. O efluente na saída do reator mostrou o desaparecimento completo tanto dos elementos aromáticos quanto do grupo cromóforo do corante. A ruptura da ligação química do grupo cromóforo, -C=C- , tornou a cor ausente no efluente na saída do reator, como pode se observar na Figura 11b.

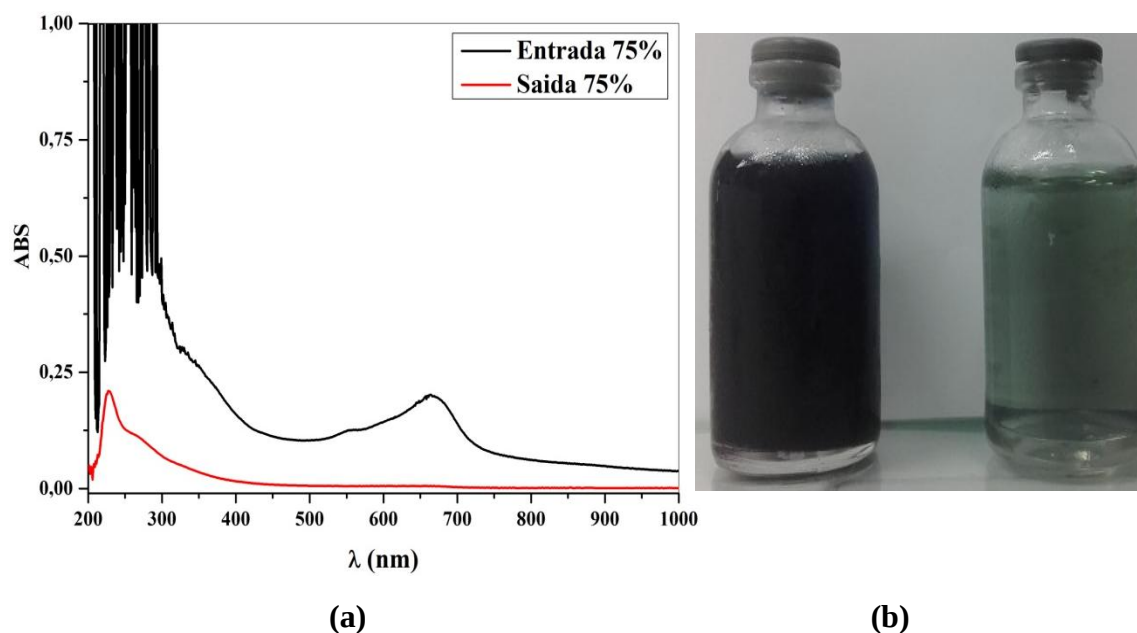
Figura 11 - Varredura do corante Índigo na melhor remoção da diluição a 50% - coleta 12 (a) varredura (b) efluente têxtil à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.



Fonte: Autor (2017).

Na Figura 12a está apresentado o espectro da varredura para o efluente na diluição de 75% na entrada ($44,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e saída ($3,14 \text{ mg.L}^{-1}$) do reator para a coleta 15, que apresentou maior eficiência. Na Figura é mostrado que houve uma diminuição da banda referente ao grupo cromóforo da molécula do corante, mas não foi suficiente para deixar o efluente virtualmente ausente de cor após o tratamento, como observado na Figura 12b. É importante perceber a clarificação do efluente na saída do reator em comparação à entrada. A permanência da cor deve-se provavelmente a existência de componentes tóxicos que possam ter comprometido a efetiva ação do fungo em degradar o corante (ANASTASI, 2011), pois a coleta 12 não foi a que apresentou maior concentração inicial de corante. A análise da região entre 200-350 nm mostra que houve redução dos componentes aromáticos, mas não completa mineralização permanecendo uma banda elevada no comprimento de 225 nm.

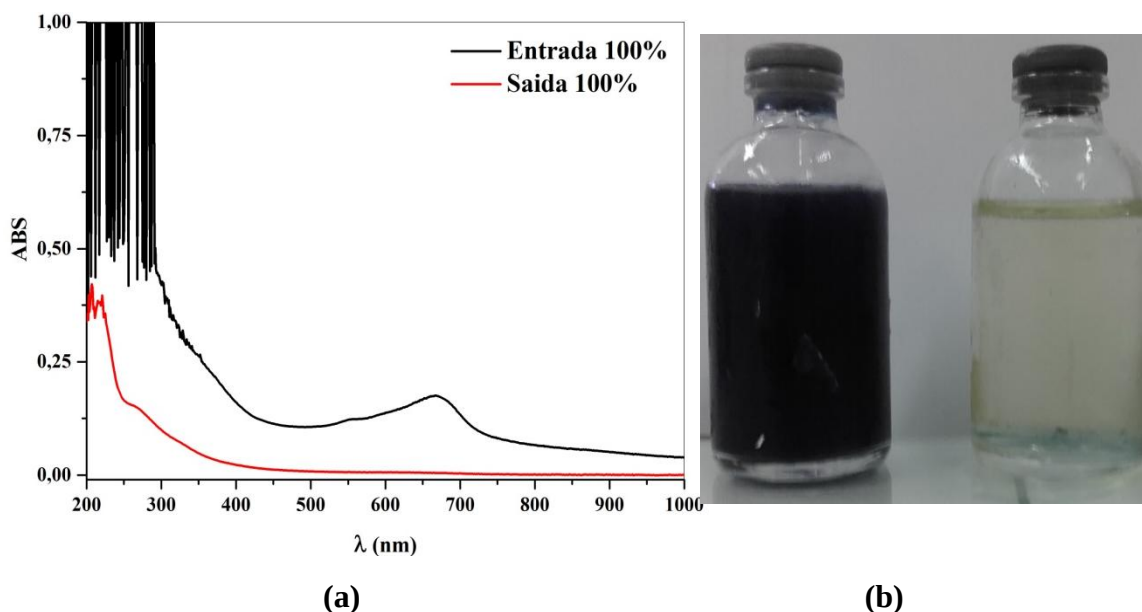
Figura 12 - Varredura do corante índigo na melhor remoção da diluição a 75% - coleta 15 (a) varredura (b) efluente à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.



Fonte: Autor (2017).

Na Figura 13a está apresentado o espectro da varredura para o efluente na diluição de 100% na entrada e saída do reator para a coleta 11, que apresentou maior eficiência. O desaparecimento da banda do cromóforo mostrou que houve a remoção do corante no efluente após o tratamento. Entretanto, houve redução parcial dos compostos aromáticos, mas grande parte das bandas compreendidas no intervalo de 200-300 nm foi reduzida. Na Figura 13b está mostrado, visualmente, o efluente após o tratamento, que apresentou uma leve coloração amarela, e confirmando a clivagem do grupo cromóforo.

Figura 13 - Varredura do corante Índigo nas melhores remoções da diluição a 100% - coleta 11 (a) varredura (b) efluente à direita antes do tratamento e a esquerda após o tratamento.



Fonte: Autor (2017).

De acordo com Asad et al (2007), descoloração de corantes pode ser devido a adsorção nas células do micro-organismo ou ao catabolismo do corante. No caso da adsorção, os picos de absorbância do UV-Vis decrescem proporcionalmente. Na biodegradação, cada maior pico de absorbância na luz visível desaparece completamente, ou outro pico aparece, como observado, neste ensaio.

A Legislação no Brasil CONAMA 430 (2011) determina que o lançamento de efluentes contendo corantes em corpos hídricos deve ser virtualmente ausente de cor. O efluente tratado neste trabalho encontrou-se incolor, nas diluições de 25% e 50% em todas as coletas. As coletas após o tratamento nas diluições de 75% e 100% apresentaram coloração, ressalta-se que a cor no efluente final não ocorreu na maioria das coletas, apenas nas coletas 4 ($19,39 \text{ mg.L}^{-1}$), 5 ($26,0 \text{ mg.L}^{-1}$), 8 ($9,92 \text{ mg.L}^{-1}$) e 18 ($7,06 \text{ mg.L}^{-1}$) para 75% e coletas 6 ($9,63 \text{ mg.L}^{-1}$) e 18 ($10,25 \text{ mg.L}^{-1}$) para 100%.

Nesta pesquisa foram realizados ensaios de saturação do efluente têxtil no material suporte (esponja de poliuretano), em condições abióticas. Os resultados dos testes de saturação estão apresentados nas Tabelas 7 e Tabela 8. Para 25% e 50% foram o mesmo material suporte e para 75% e 100% foi usado material suporte diferente, que apresentava densidade menor que a utilizada nas duas primeiras diluições.

Tabela 7 - Ensaio de saturação do efluente têxtil a no material suporte para as diluições de 25% e 50%.

Tempo (min)	C_o (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	$C_o - C_e$ (mg.L ⁻¹)	$C_o - C_e \times V$ (mg)
0	17,13	17,13	0	0
1	17,13	13,97	3,16	9,50
2	17,13	13,63	3,50	10,51
3	17,13	13,27	3,86	11,60
4	17,13	13,06	4,07	12,22
6	17,13	13,06	4,07	12,22
8	17,13	13,99	3,14	9,42

Condições do ensaio: Massa de espuma = 12 g, volume de solução = 3 L, T = 27 °C.

Fonte: Autor (2017).

Ao analisar os resultados da tabela 7, verificou-se que o material suporte alcançou o ponto de saturação em 4 min, o que resultou em uma capacidade máxima de saturação de 12,22 mg de corante em 12 g de esponja, ou seja, 1,02 mg de corante/g de esponja. Considerando que o reator continha 40 g de material suporte, a massa de corante retida pela esponja presente no reator foi de 40,8 mg de corante.

Tabela 8 - Ensaio de saturação do efluente têxtil in natura no material suporte para as diluições de 75% e 100%.

Tempo (min)	C_o (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	$C_o - C_e$ (mg.L ⁻¹)	$C_o - C_e \times V$ (mg)
0	51,06	51,06	0	0
1	51,06	48,08	2,98	8,95
2	51,06	43,46	7,60	22,81
3	51,06	40,73	10,33	30,99
4	51,06	39,12	11,94	35,82
6	51,06	36,32	14,74	44,23
8	51,06	43,98	7,08	21,26

Condições do ensaio: Massa de espuma = 12 g, volume de solução = 3 L, T = 27 °C.

Fonte: Autor (2017).

Os resultados da tabela 5 mostram que o material suporte saturou no tempo de 6 min, com uma saturação máxima de 44,23 mg de corante em 12 g de espuma, ou seja,

3,7 mg de corante/g de material suporte. Considerando que o reator continha 40 g de material suporte, a massa de corante adsorvida pela esponja presente no reator foi de 147,5 mg de corante.

Na Tabela 9 são apresentadas as massas relativas ao corante índigo adsorvidas ao suporte e no biofilme após a operação dos reatores, bem como a massa de índigo necessária para saturação da esponja suporte.

Tabela 9 - Balanço de massa de corante índigo no reator

Efluente	Remoção total no reator (mg)	Adsorvida na esponja (mg)	Adsorvida na biomassa (mg)	Remoção Biológica (mg)
Diluição 25%	3456,4	40,8	96,9	3318,3
%	100	1,2	2,8	96
Diluição 50%	7984,0	40,8	96,9	7846,4
%	100	0,5	1,2	98,3
Diluição 75%	12539,6	147,5	192,8	12199,3
%	100	1,2	1,5	97,3
Diluição 100%	10708,0	147,5	192,8	10367,6
%	100	1,4	1,8	96,8

Fonte: Autor (2017).

Procedendo-se ao balanço de massa de corante índigo no reator, observou-se que na diluição a 25%, ao longo da operação das 20 coletas, a massa de corante afluente foi de 3775,8 mg e sendo a massa remanescente ao fim das 20 coletas foi 319,4 mg, ou seja houve uma remoção de 3456,4 mg do corante. Deste balanço de massa, verificou-se que a parcela de corante retida na esponja equivalia 1,2% e a parcela retida pela biomassa equivalia a 2,8%, ou seja, a remoção total no reator ocorreu por via biológica.

Para a diluição a 50%, ao longo das 20 coletas, a massa de corante afluente foi de 86505,8 mg e a massa efluente de 621,8 mg, obtendo-se uma remoção de corante de 7984,0 mg de corante. A quantidade de corante adsorvida no material suporte foi de 1,8 mg o que equivale a 0,5% do total de corante removido do reator. A parcela removida pela adsorção na biomassa fungica foi 96,8 mg o que corresponde a 1,2% do valor da remoção total do reator. Assim, a principal via de degradação foi a biológica com uma

remoção de 7846,4 mg das 7984,0 mg de corante que entraram no reator ao longo da sua operação.

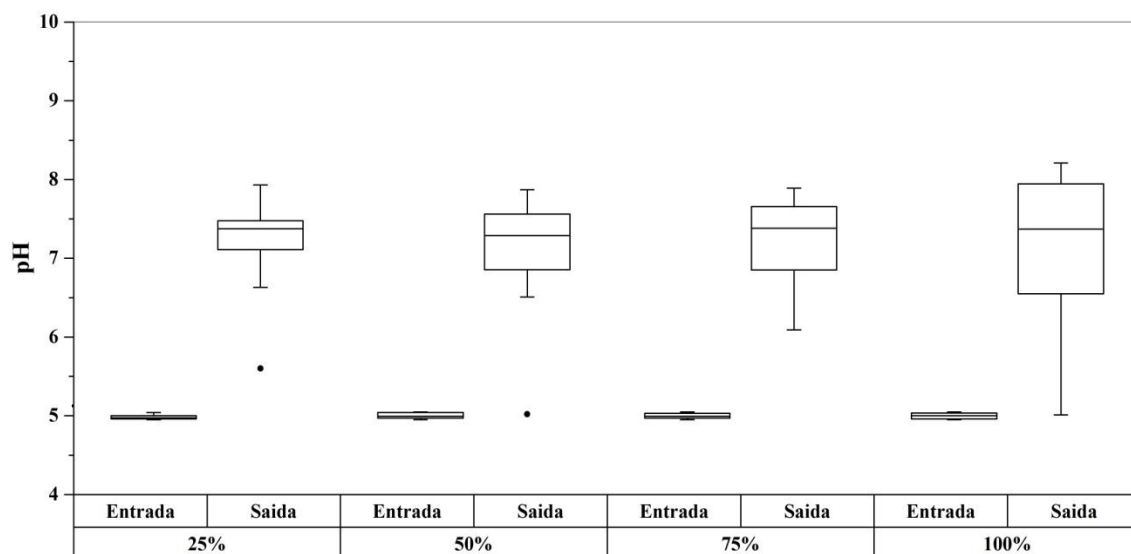
A diluição a 75%, continha 14728,2 mg de corante afluyente ao reator ao longo de sua operação nesta condição e 2188,6 mg na saída do reator. A biomassa adsorveu 192,8 mg de corante e o material suporte 147,5 mg de corante equivalendo a uma remoção de 1,5% e 1,2%, respectivamente que corresponde ao total de corante removido. Portanto, pode-se atribuir a maior parcela de remoção do corante a atividade biológica.

Observou-se que na diluição a 100%, ao longo da operação das 20 coletas, a massa de corante afluyente foi de 11830 mg e a massa remanescente foi de 1122,3 mg, sendo a remoção total de 10708,0 mg de corante, ao fim do período de operação nesta condição. A principal via de remoção foi à biológica, pois o corante adsorvido pelo material suporte e pela biomassa foi de 1,4% e 1,8%, respectivamente, ou seja, a porcentagem de remoção por ação fúngica foi superior à quantidade adsorvida.

Em relação a variável pH, observou-se que água residuária afluyente tinha o seu valor ajustado para $5 \pm 0,05$ em todas as fases do estudo, no momento de sua preparação, pois efluente coletado apresentava pH com médias superiores a $9,5 \pm 0,34\%$. A maioria dos fungos filamentosos junto com os fungos da podridão branca crescem em pH ácido e dependendo do substrato utilizado o pH pode mudar durante o cultivo (PATEL et al., 2013). Outros estudos endossam a eficácia do pH inicial 5 para a remoção de corante, relatando o decaimento na eficiência relacionado a variação de pH (ZENG et al, 2015).

Na Figura 14 estão apresentados os valores de pH da entrada e saída do reator.

Figura 14 - Variação do pH no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.



Fonte: Autor (2017).

As diluições a 25% e 50% na saída do reator apresentaram valores entre a faixa neutra e alcalina. Para as diluições de efluente *in natura* a 75% e 100%, houve uma variação nos valores de pH nas amostras após o tratamento, mantendo-se entre a faixa ácida e alcalina, como pode ser observado na Figura 14.

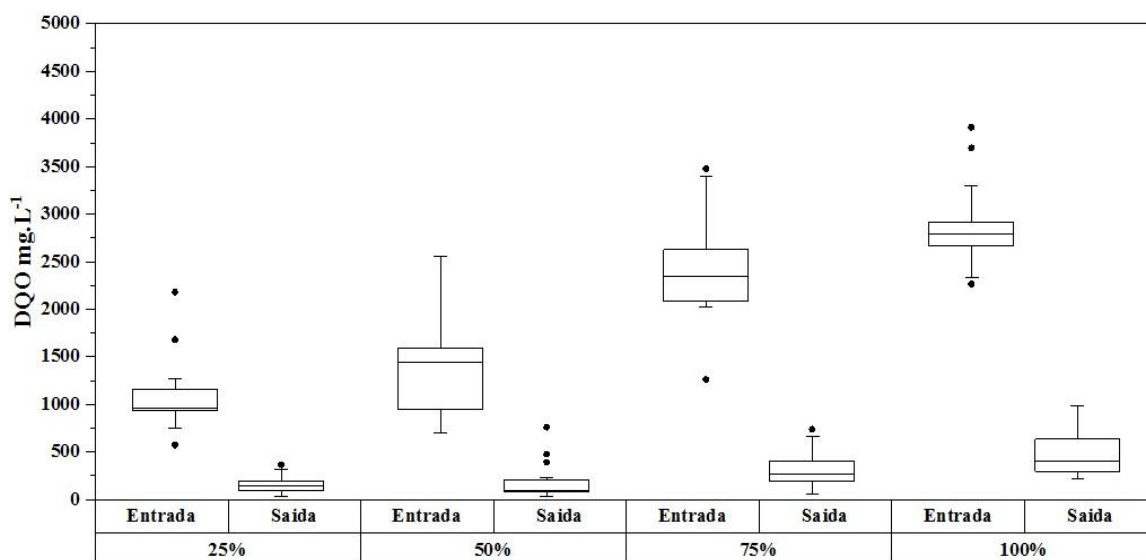
O comportamento do aumento do pH, nas condições estudadas pode ser devido aos metabólitos produzidos durante a degradação dos componentes orgânicos e nitrogenados contidos no efluente (PALLI et al.2016).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/11 o efluente têxtil tratado pelo sistema neste estudo, em todas as diluições estudadas, estaria com o pH na faixa aceitável para lançamento em corpo hídrico, uma vez que está entre 5 e 9 como determina a legislação.

A literatura (LENHARD, 2006; KAUSHIK e MALIK, 2009; ANASTASI et al.2011; DÂASSI et al.2013; OZDEMIR et al.2013; MA et al.2014) descreve que os efluentes têxteis como são constituídos por diversos compostos recalcitrantes e tóxicos. Com o intuito de diminuir a DQO desses esgotos e de posse de um efluente *in natura*, de elevada DQO, resolveu-se verificar o potencial do reator proposto, para a sua degradação.

Na Figura 15 está apresentada a distribuição das concentrações de DQO total do efluente de entrada e saída do reator nas quatro diluições estudadas, e com médias afluentes de $1312,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para 25%, $13,74,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para 50%, $2443,9 \text{ mg.L}^{-1}$ para 75% e $2862,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para 100%. Observou-se que houve redução da DQO total em todas as concentrações estudadas.

Figura 15 - Variação nas concentrações de DQO no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.

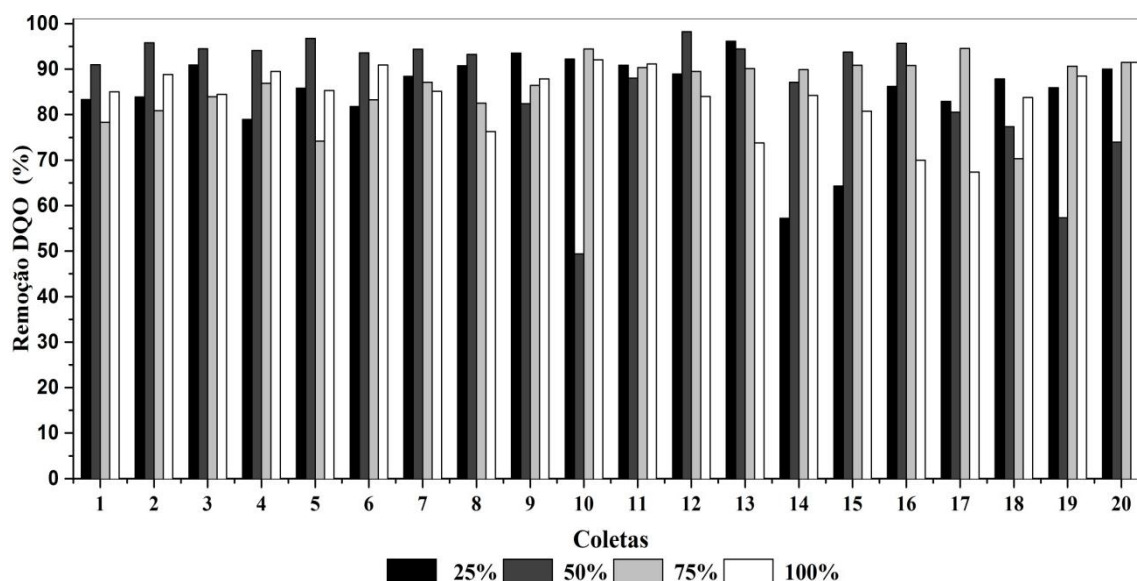


Fonte: Autor (2017)

A legislação Estadual (COEMA nº 02/2017) estabelece valor máximo de 200 mg.L^{-1} para DQO total em efluentes após o tratamento. Desse modo, poucas saídas do reator se enquadraram na legislação. Para as saídas na diluição de 25%, verificou-se que o terceiro quartil (Q3) tinha valor de $189,2 \text{ mg.L}^{-1}$, e o Q3 para a diluição de 50% tinha valor 200 mg.L^{-1} , ou seja, 75% dos dados dessas duas diluições se enquadram no padrão de lançamento. O primeiro quartil (Q1) da saída na diluição a 75%, foi de $191,5 \text{ mg.L}^{-1}$, somente de 25% dos dados estão de acordo com o padrão de lançamento. A concentração a 100% não se enquadrou no padrão de lançamento estabelecido, com valor mínimo de $220,7 \text{ mg.L}^{-1}$ na coleta 10.

As eficiências, em percentual de remoção da DQO total (Figura 16), foram em média de $85,9 \pm 9,6\%$ para a diluição de 25%, para a diluição de 50% a média foi de $86,5 \pm 13,3\%$, $88,3 \pm 6,2\%$ para a diluição de 75% e $84,2 \pm 7,1\%$ para a diluição de 100%.

Figura 16 - Percentual de remoção de DQO total para no reator biológico para as diluições de 25 %, 50 %, 75 % e 100 % com TDH de 12 h.



Fonte: Autor (2017).

Assim, pode-se constatar que houve o rompimento das ligações do grupo cromóforo e que os produtos provenientes do seu metabolismo e a DQO presente no efluente foram eficazmente assimilados pelo fungo utilizado nesta pesquisa. Embora, as médias de remoção para as quatro condições estudadas tenham sido superiores a 80%, o tratamento não foi suficiente para se enquadrar na legislação, requerendo um tratamento posterior.

A adição de uma fonte carbono de fácil assimilação e nutrientes foi um fator importante para a eficiente ação biológica. Como nos trabalhos de Sangeeta et al.(2011) e Pakshirajan e Kheria, (2012), que mostraram que efluentes diluídos com meio contendo carbono e nutrientes são necessários para uma elevada remoção de DQO e cor devido ao caráter lignolítico do fungo *Phanerochaete chrysosporium*.

A análise estatística das variâncias (ANOVA) foi utilizada para se comparar estatisticamente os percentuais de remoção de DQO total. Os resultados obtidos indicaram que não houve diferenças significativas entre os percentuais de remoção com valor de $p > 0,081005$. Como não houve diferença entre os percentuais de remoção estudados a escolha mais vantajosa seria a de diluição a 75% com base nos percentuais de remoção de corante.

Gajera et al.(2015) estudaram a capacidade dos fungos *Aspergillus niger* e *Hypocrea koningii* na remoção de matéria orgânica de dois efluentes coletado de uma indústria têxtil da área de Jeptur (distrito: Junagadh, estado: Gujarat, Índia) , os dois efluentes tinham cor preta. Os autores verificaram que a DQO do efluente 1 ($1.994,0 \pm 20,3 \text{ mg.L}^{-1}$) teve uma diminuição de 60% e 50% quando inoculados com *H.koningii* e *A.niger*, respectivamente. O efluente 2 ($1.949,0 \pm 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$) foi de 63% e 54 % de remoção quando inoculados com *H.koningii* e *A.niger*, respectivamente. Esses percentuais foram inferiores ao desta pesquisa, demonstrando o potencial das condições operacionais do reator e da espécie utilizada nesta pesquisa.

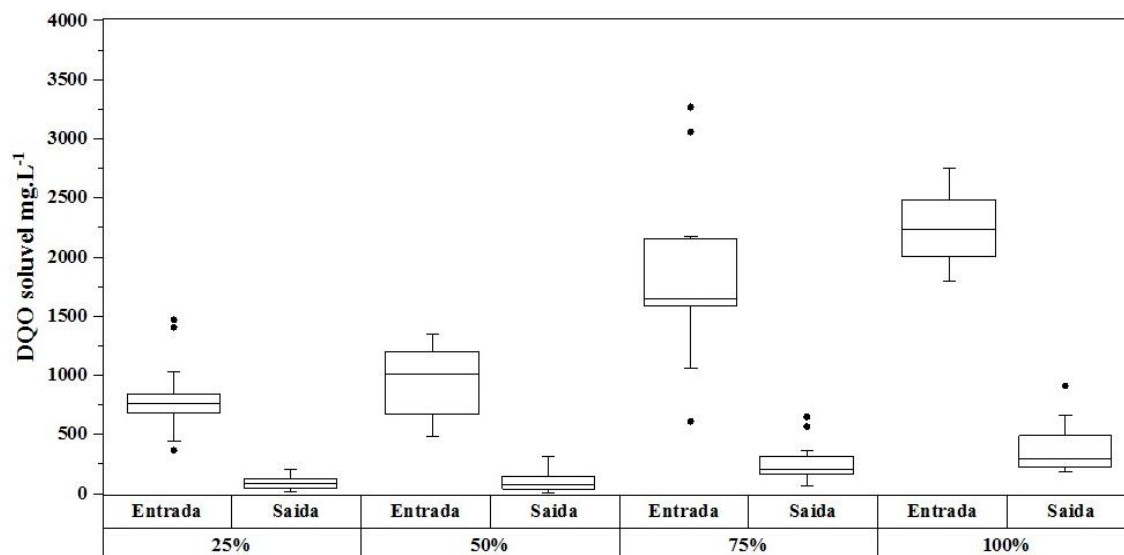
No que se refere ao trabalho de Xueqing et al.(2015) que estudaram a capacidade do fungo *Phanerochaete chrysosporium* – o mesmo empregado nesta pesquisa, imobilizado em reator contínuo para degradar dois fármacos sendo o naproxen e carbamazepine com concentração inicial de 1 g.L^{-1} cada e com TDH de 2 dias. Os autores verificaram eficiência na remoção de DQO, inicialmente, de menos de 50% até se estabilizar por volta de 90%, o constante fornecimento de glicose foi segundo os autores a razão da boa eficiência. Mais uma vez comprovando a potencialidade da espécie frente a compostos persistentes, como ao empregado neste estudo.

No tocante aos estudos de Patel e colaboradores (2013) a espécie estudada foi o fungo *Myceliophthora vellerea* HQ871747, na remoção de DQO em um reator leito fixo contendo o corante Reactive Blue 220, os autores obtiveram eficiência de 80-90% e foi observado depois de 96 h de retenção hidráulica. Apesar da eficiente remoção de DQO, deve-se destacar o tempo que foi necessário para a resposta. Diferentemente do TDH empregado nesta pesquisa que foi apenas de 12 h com resultados de remoção de DQO, também eficientes.

Na Figura 17 estão apresentadas as distribuições das concentrações da DQO solúvel na entrada e saída do reator nas concentrações estudadas. O reator apresentou redução da matéria orgânica dissolvida após o tratamento em todas as concentrações estudadas. Observa-se que as entradas nas diluições de 50% e 75% apresentaram uma grande variabilidade nos valores de suas concentrações. A entrada na diluição 25% possui dados mais homogêneos há três pontos discrepantes nas entradas 1 ($1405,1 \text{ mg.L}^{-1}$), 3 ($1467,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e 9 ($364,8 \text{ mg.L}^{-1}$). A diluição de 75% apresenta a maior

parte dos seus dados abaixo do primeiro quartil (Q1), com três pontos discrepantes nas coletas 1 ($3267,2 \text{ mg.L}^{-1}$), 2 ($3057,6 \text{ mg.L}^{-1}$) e 11 ($610,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

Figura 17 - Variação nas concentrações de DQO solúvel no reator biológico para as diluições de (a) 25 %, (b) 50 %, (c) 75 % e (d) 100 % com TDH de 12 h.

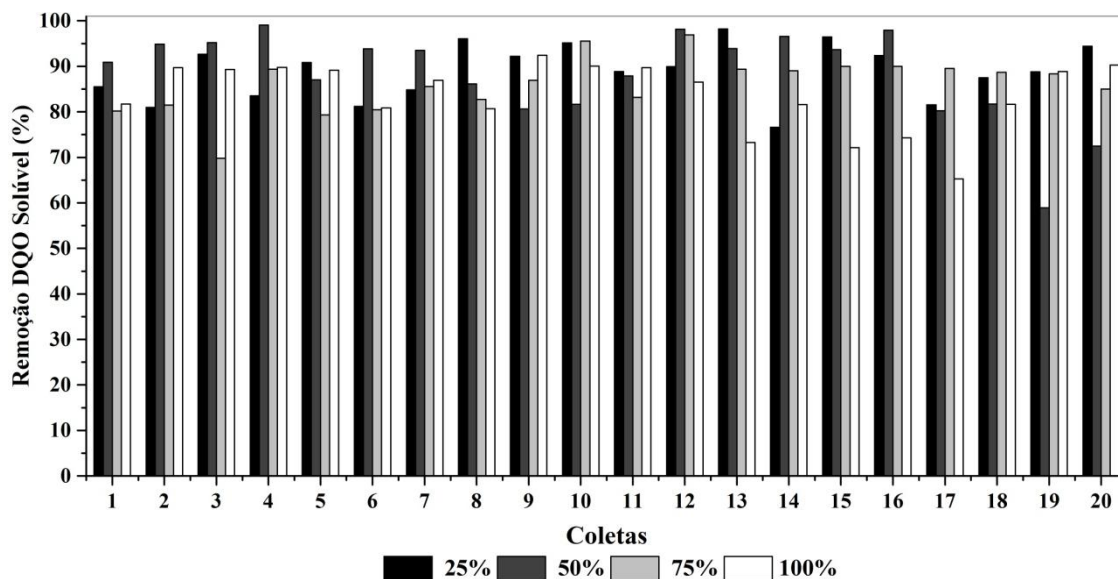


Fonte: Autora (2017).

Na Figura 18 estão apresentados os percentuais de remoção da DQO solúvel no reator biológico para as diluições estudadas. A diluição a 25% apresentou média de remoção de $88,9 \pm 6,0\%$, a 50% foi de $88,2 \pm 10,1\%$, a 75% alcançou média de $86,1 \pm 6,1\%$, e a de 100% obteve remoção média de $83,7 \pm 7,5\%$.

A análise dos dados de remoção por meio da ANOVA apresentou como resposta a inexistência de diferenças significativas entre os percentuais de remoção com $p > 0,13882$. Portanto, a concentração não influenciou na eficiência do reator para a variável em tela.

Figura 18 - Percentual de remoção de DQO solúvel no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.



Fonte: Autora (2017).

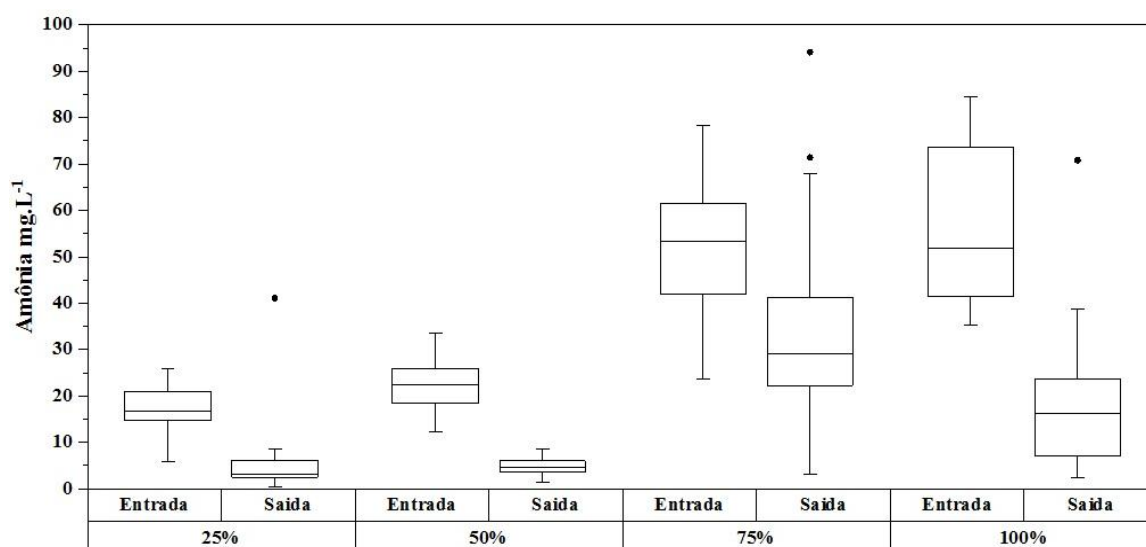
Em relação às frações nitrogenadas representadas por amônia, nitrato e nitrito, os dados obtidos indicaram que ocorreu remoção destas não de forma eficiente em todas as coletas. A espécie *Phanerochaete chrysosporium* tem seu metabolismo influenciado pela concentração de nitrogênio no meio (ANDRADE, 2013). Portanto, a fonte de nitrogênio era proveniente somente do efluente *in natura* coletado, sem nenhuma outra adição de nitrogênio, uma vez, que a solução de micronutrientes e os macronutrientes não continha azoto.

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.

Em relação ao nitrogênio amoniacal, na Figura 19 estão apresentados os perfis de concentração de entrada e saída do reator nas condições estudadas. As diluições de 25% e 50% apresentaram as melhores reduções nas concentrações de amônia. Enquanto, que as diluições a 75% e 100% apresentaram os resultados menos satisfatórios, sendo a condição de 75% a pior, com um perfil de entrada e saída semelhantes.

Conforme Resolução nº. 430 do CONAMA (2011) e Resolução COEMA nº. 02/17 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, somente as saídas da diluição 25% com exceção da coleta 1 ($41,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e 50% estão dentro dos limites estabelecidos. Para as saídas na diluição de 75% apenas as coletas 16 ($3,0 \text{ mg.L}^{-1}$), coleta 18 ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$), coleta 19 ($6,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e coleta 20 ($10,2 \text{ mg.L}^{-1}$) se enquadraram na legislação. Para a diluição a 100%, apenas as saídas 7, 13, 14, 16, 17 e 18 não alcançaram o padrão estabelecido. Portanto, nenhuma inferência segura acerca da eficiência do reator frente a esta variável pode ser estabelecida, necessitando dessa forma, de estudos mais aprofundados.

Figura 19 - Variação nas concentrações de amônia no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.



Fonte: Autora (2017).

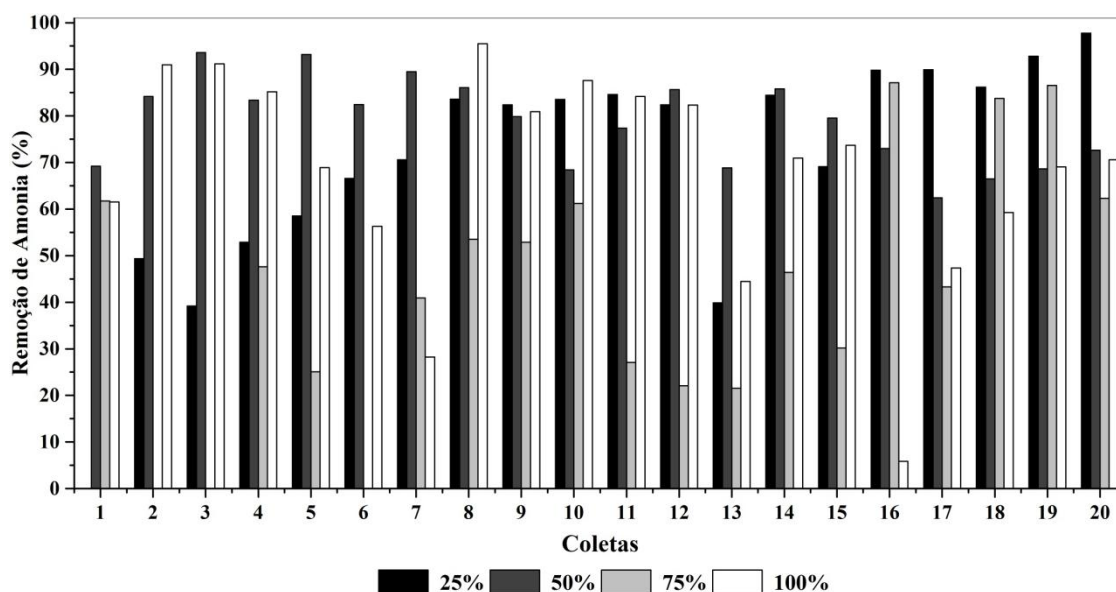
Na Figura 20 estão apresentadas as eficiências em percentual de remoção da amônia para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100%. A diluição a 25% apresentou média de remoção $70,2 \pm 24,1\%$ com acúmulo de amônia na coleta 1. A média da diluição a 50% foi de $78,5 \pm 9,3\%$, a média da diluição a 75% foi de $42,7 \pm 27,1\%$ com acúmulo de amônia nas coletas 2, 3 e 6 e 100% com média de $67,7 \pm 22,8\%$. O acúmulo de amônia foi um comportamento pontual, visto como reflexos periódicos da necessidade metabólica do fungo em acumular nitrogênio amoniacal, para a assimilação

a qual é regulada por fatores como homeostase celular e a velocidade das reações catabólicas de síntese (GRIFFIN, 1994).

As análises dos dados de remoção de amônia através do ANOVA permitiram inferir que houve diferença estatística significativa ($p < 1,3655 \times 10^{-5}$) entre as quatro diluições estudadas. O Teste de Tukey mostrou que os percentuais de remoção que apresentaram diferenças estatísticas foram 75% e 25%, 75% e 50% e 75% e 100%.

Vale destacar que os fungos ao utilizar o nitrato (NO_3^-), o reduzem a nitrito, por meio da enzima nitrato redutase, que então será convertida a amônia, pela ação da enzima nitrito redutase, que é a forma mais facilmente assimilada pelos fungos, consumindo prótons H^+ do meio e elevando o pH (GRIFFIN, 1994). Fato este comprovado, pelo aumento do pH verificado ao longo de todo este estudo.

Figura 20 - Percentual de remoção de amônia no reator biológico para as diluições de 25%, 50% e 75% e 100% com TDH de 12 h.



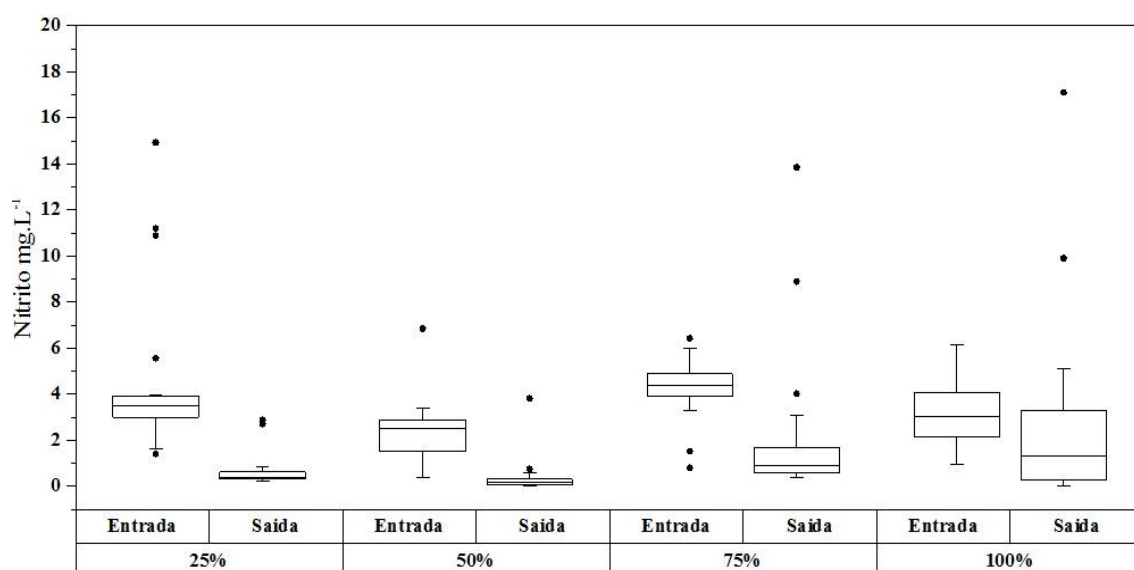
Fonte: Autora (2017).

No trabalho de Hu et al. (2016) os autores investigaram a capacidade do fungo *Phanerochaete chrysosporium* imobilizado em nanopartículas de nitrogênio-dopada de TiO_2 na remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ de lixiviado bruto de aterro. Obtiveram eficiências de remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ com percentuais de remoção de 63,28% (100 mg.L^{-1}), 54,85% (200 mg.L^{-1}), 47,09% (400 mg.L^{-1}) e 43,82% (600 mg.L^{-1}) para valores crescentes de DQO inicial. Liu et al. (2016) relataram a remoção de amônia por *Paecilomyces variotii* de

esterco oriundo da avicultura. O experimento testou, a melhor temperatura, pH, fontes de carbono e relação C/N em reatores aerados em batelada para otimização do processo de nitrificação. A melhor condição encontrada para o fungo em estudo foi com a presença de glicose no meio e pH variando da faixa ácida a neutra na temperatura de 25-37°C.

Na Figura 21 são apresentadas as concentrações de nitrito nas quatro diluições estudadas na entrada e saída. Observou-se que houve redução das concentrações de nitrito após o tratamento para as entradas a 25% e 50%. A diluição a 75% com exceção das saídas 14, 15, 16 e 17 também houve redução nas concentrações de nitrito, a diluição a 100% teve valores de entrada e saída semelhantes. As saídas 1, 2, 4, 5, 18 e 19 houve acúmulo de nitrito no reator.

Figura 21 - Variação nas concentrações de nitrito no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12h.



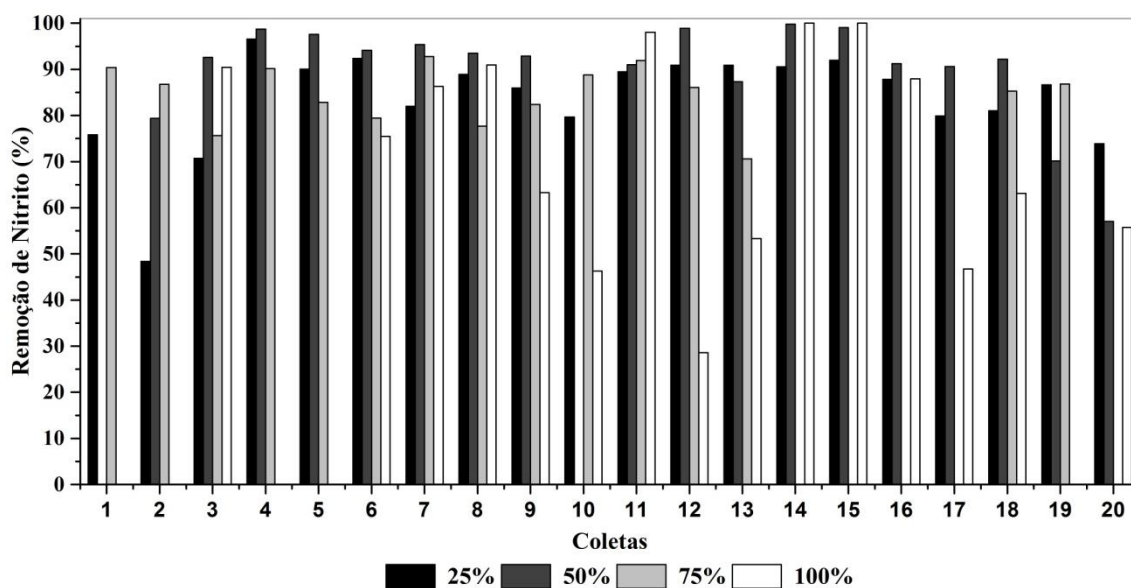
Fonte: Autora (2017).

Santos (2014) apontaram que vários fatores afetam a nitrificação, como pH, temperatura, a concentração de oxigênio dissolvido e o tempo de retenção celular e podem levar ao acúmulo de nitrito. Zilz et al. (2014) estudou desnitrificação em escala laboratorial utilizando inoculo de reator nitrificante, e a eficiência do melaço como fonte de carbono no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Houve aumento de nitrito em alguns ciclos, devendo-se a desnitrificação parcial de nitrogênio na forma de nitrato ou mesmo oxidação do nitrogênio amoniacal.

Na Figura 22, estão apresentadas as eficiências em percentual de remoção do nitrito. As médias foram de $83,6 \pm 10,7\%$ e $92,4 \pm 71,4\%$, $79,7 \pm 37,9\%$ e $54,9 \pm 38,5\%$ para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% respectivamente. Nas coletas 1 e 10 não houve remoção de nitrito, para concentração de 50%. Nas coletas com diluição de 75% houve aumento na concentração de nitrito nas coletas 14, 15, 16 e 17 e nas coletas 1, 2, 4, 5 e 19 para a diluição de 100%.

As análises dos dados de remoção de nitrito através do ANOVA permitiram inferir que houve diferença estatística significativa ($p < 0,009$) entre as concentrações estudadas. Ao se confrontar os percentuais de remoção pelo Teste de Tukey, os percentuais que foram estatisticamente diferentes eram 100% e 25% e 100% e 50%.

Figura 22 - Percentual de remoção de nitrito no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.



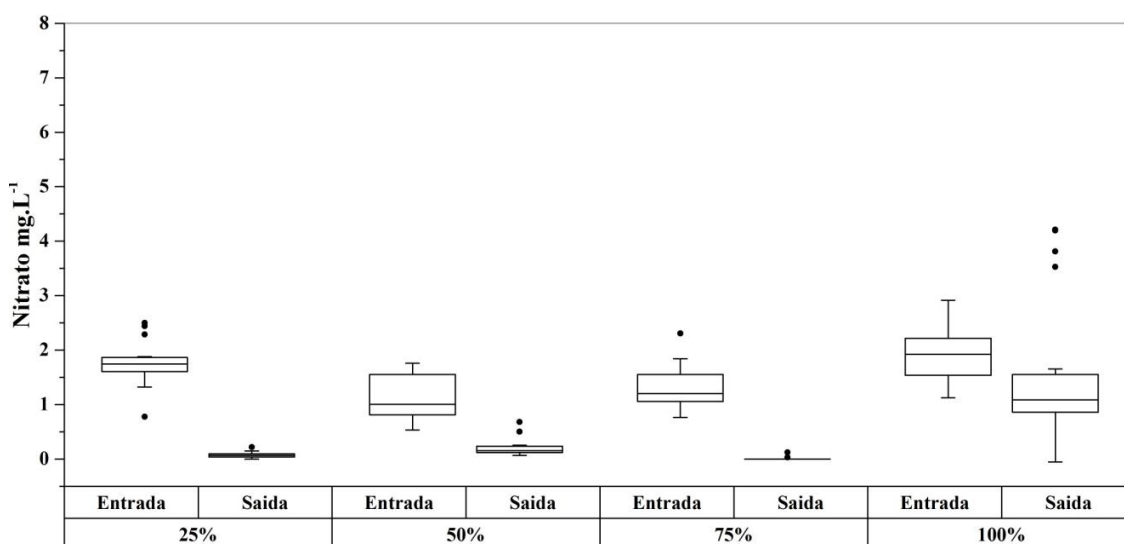
Fonte: Autora (2017)

A Figura 23 apresenta as concentrações de nitrato nas quatro diluições estudadas na entrada e saída do reator. Observando-se a Figura verificou-se redução das concentrações de nitrato após o tratamento no reator nas diluições 25%, 50% e 75%, a diluição a 100% apresentou remoção somente em algumas coletas.

De acordo com Basin (2008) a relação C/N tem forte influência no processo de nitrificação, em qualquer tipo de reator sendo maiores taxas de nitrificação obtidas quando há limitação de matéria orgânica na entrada do tratamento. Assim, como

ocorreu nesta pesquisa onde as diluições de 75% e 100% que apresentaram maiores quantidades de DQO na entrada do reator tiveram o pior desempenho na remoção dos compostos nitrogenados, com exceção do consumo de nitrato na diluição a 75%.

Figura 23 - Variação nas concentrações de nitrato no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.



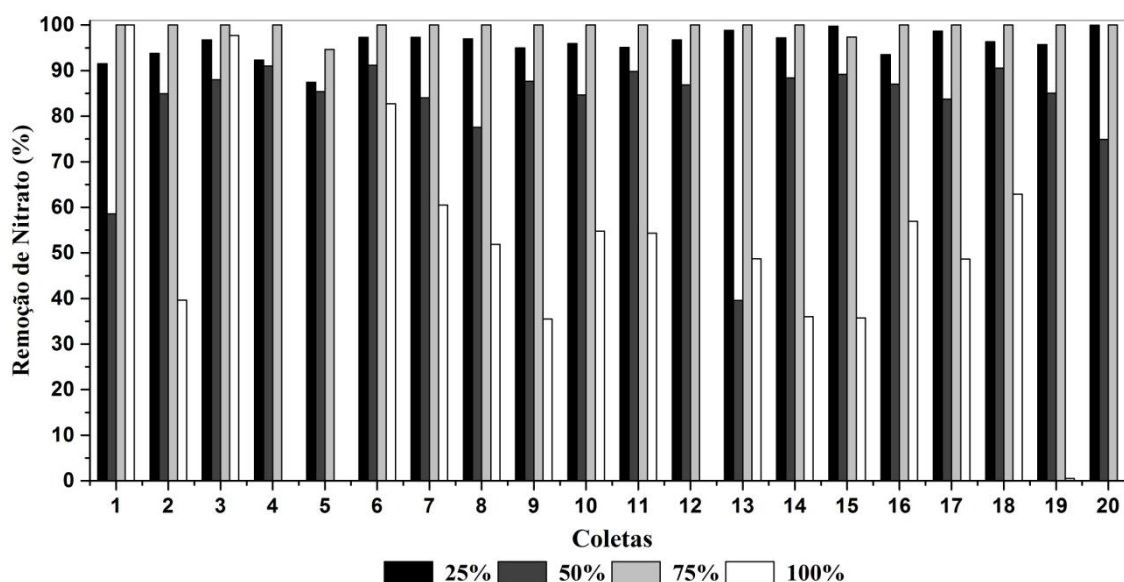
Fonte: Autora (2017)

Na Figura 24, podem-se observar as eficiências em percentual de remoção do nitrato, com médias de $95,81 \pm 3,0\%$ e $86,1 \pm 12,5\%$, $99,7 \pm 0,9\%$ e $43,6 \pm 31,7\%$ para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% respectivamente. As coletas 4, 5, 12 e 20 não obtiveram remoção de nitrato para a diluição a 100%. A presença de bactérias nitrificantes, no qual as mesmas oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito, e sequencialmente a nitrato (JOHN, NTINO E ESSIEN, 2016) pode ser a causa da produção de nitrato no reator a 100%, proveniente da água residuária *in natura*. Ressalta-se que nesta condição o efluente *in natura* coletado possuía uma concentração maior de efluente sanitário da indústria, uma vez que o processo de produção têxtil diminui aumentado o aporte de água residuária no tanque de equalização antes de ser dirigido ao tratamento da indústria. A contagem de microorganismos realizada nesta pesquisa corrobora estes fatos, pois a 100% o número de bactérias e fungos ficaram bastante próximas.

Griffin (1994) afirmou que os fungos são capazes de são capazes de assimilar amônia e nitrato. Assim, na concentração a 75% o *Phanerochaete chrysosporium* mostrou preferência pelo nitrato em vez da amônia.

As análises dos dados dos percentuais de remoção de nitrato através do ANOVA permitiram inferir que houve diferença estatística significativa ($p < 0$) entre as concentrações estudadas. Ao se confrontar as concentrações através do Teste de Tukey para se definir quais eram estatisticamente diferentes entre si o resultado obtido mostrou que 75% e 50%, 25% e 100%, 50% e 100%, 75% e 100% não são semelhantes.

Figura 24 - Percentual de remoção de nitrato no reator biológico para as diluições de 25%, 50%, 75% e 100% com TDH de 12 h.



Fonte: Autora(2017).

Anastasi et al. (2010), estudaram a capacidade de descoloração de 25 fungos basidiomicetos de 17 espécies diferentes. Os autores selecionaram nove corantes industriais, pela sua recalcitrância em serem biodegradados em sistemas convencionais de tratamento de efluentes. A concentração utilizada foi de 200 mg /L os meios tinham diferentes concentração de fontes de carbono e nitrogênio. Com exceção de um fungo, o melhor meio para a descoloração dos corantes foi o meio com menor concentração de nitrogênio.

Na verdade, desde os primeiros estudos sobre *Phanerochaete chrysosporium*, sabe-se que a depleção de nutrientes, incluindo a fonte de nitrogênio utilizável,

desencadeia a produção do sistema ligninolítico e, portanto, o potencial de degradação de fungos, mas excesso de nitrogênio suprime o seu sistema ligninolítico (KAAL et al., 1995).

Assim, pode se concluir que os compostos nitrogenados presentes no efluente não inibiram o sistema ligninolítico e, portanto não afetaram a degradação dos corantes presentes no esgoto nas condições de 25% e 50%.

5.3. Contagem de fungos e bactérias.

A realização da contagem de fungos e bactérias heterotróficas ao final de cada etapa revelou a predominância de fungos no biofilme do reator. As diluições que apresentaram melhores visualizações das colônias foram as de 10^{-4} e 10^{-5} . Na Tabela 7 está exibida a concentração de micro-organismo como Unidade Formadora de Colônia (UFC). Como pode ser visualizado, o número de colônias de fungo sempre se manteve superior ao número de colônias de bactérias em todas as quatro diluições estudadas. Apesar, que na contagem da diluição a 100% houve um decréscimo no número de colônias de fungo em relação contagem da diluição de 75%.

Tabela 10 – Concentração de micro-organismos em Unidade Formadora de Colônia (UFC).

Micro-organismos	25%	50%	75%	100%
Fungos (UFC/mL)	4×10^6	7×10^6	9×10^4	5×10^4
Bactérias (UFC/mL)	$5,5 \times 10^5$	6×10^5	$2,1 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$

Fonte: Autora (2017).

Xueqing et al. (2015) observaram que na contagem de bactérias dentro do reator com a espécie *P. chrysosporium* dois fármacos, se manteve estável, sempre menor que $0,2 \times 10^6$ UFC/mL e a contagem de fungos inicialmente foi de $0,6 \times 10^6$ UFC/mL e decresceu para $0,2 \times 10^6$ UFC/mL e sendo indetectável depois de 148 dias. Yang et al. (2013) sugerem que as bactérias presentes em reatores operados em condições não estéreis podem perturbar o crescimento do fungo, deixando defasagem no número de colônias. Assim, como ocorreu nesta pesquisa o aumento da concentração do efluente em cada etapa acrescia o número de bactérias no reator competindo com o fungo pelos nutrientes disponível no meio e, consequentemente diminuindo a biomassa fúngica do

reator. A diluição a 100% apresentou valores próximos no número de bactérias e fungos, que pode estar relacionado a uma maior concentração de efluente sanitário misturado a água residuária têxtil coletado, pois a indústria destinava todo o seu efluente ao tanque de equalização, onde ocorria a coleta do efluente têxtil utilizado nesta pesquisa. A indústria no período desta condição diminuiu as suas atividades de produção têxtil, consequentemente, o efluente sanitário no tanque de equalização era maior que o efluente têxtil.

5.4. Teste de fitotoxicidade

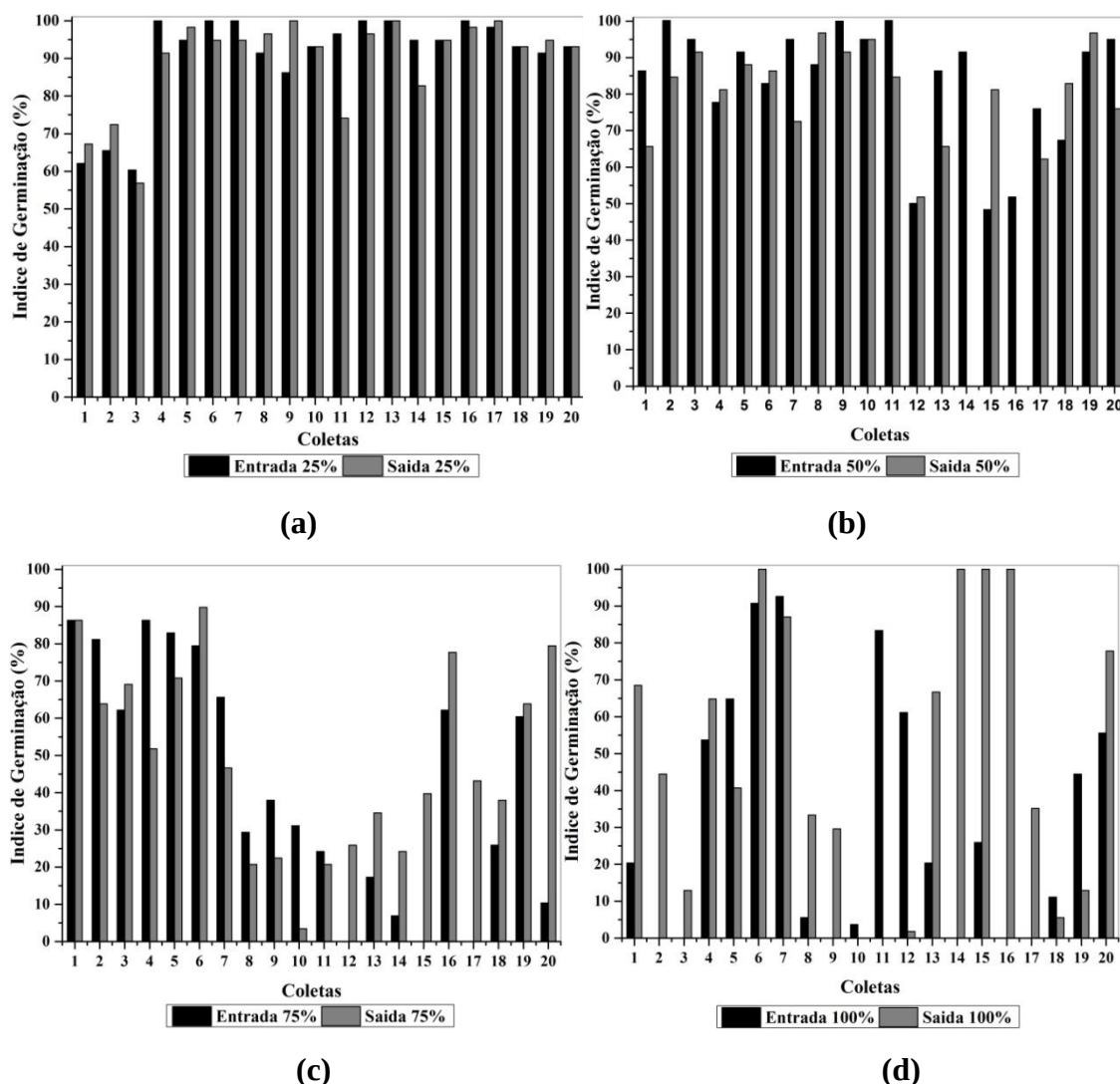
As plantas são utilizadas em testes de toxicidade, pois durante a germinação e nos primeiros dias de desenvolvimento da plântula, ocorrem numerosos processos fisiológicos, que podem ser prejudicados na presença de substâncias tóxicas interferindo no crescimento e na sobrevivência, sendo uma etapa sensível a fatores externos adversos. Os parâmetros para a avaliação dos efeitos fitotóxicos determina-se a inibição da germinação e a inibição do alongamento da raiz e do hipocótilo, servindo como indicadores não letais do efeito toxicológico (SOBRERO e RONCO, 2004).

A diferença entre a germinação e alongamento da radícula e do hipocótilo está em poder avaliar o efeito tóxico de compostos em níveis de concentração baixos que não são suficientes para inibir a germinação, mas que podem afetar o crescimento da radícula e do hipocótilo.

A inibição da germinação pode ser considerada como efeito letal sempre e quando pode-se afirmar que ao final da exposição de uma amostra as sementes não germinaram por morte do embrião e que não existe um atraso na germinação das sementes (SOBRERO e RONCO, 2004).

Os resultados obtidos em relação ao índice de germinação das sementes de *Lactuca sativa* estavam apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*, germinação relativa para as diluições (a) 25% (b) 50%, (c) 75% e (d) 100% com TDH de 12h.



Fonte: Autor (2017).

Os resultados da germinação relativa demonstraram que o percentual do índice de germinação foi maior nas entradas em que o efluente *in natura* foi mais diluído, uma vez que continha uma quantidade menor de substâncias tóxicas e corante.

O índice de germinação para a entrada do reator na diluição a 25% (Figura 25a) com exceção das três primeiras entradas do reator mostrou valores superiores a 90%. O menor IG das três primeiras entradas, provavelmente, foi devido a uma maior concentração de corante e de substâncias provenientes do processo de beneficiamento do tecido. Apesar da diluição a que o efluente *in natura* foi submetido ainda devia conter substâncias em quantidades suficientes para inibir a germinação das sementes. A saída do reator apresentou índice de germinação similar ao da entrada. Embora, em

alguns IG da entrada tenham sido superiores ao da saída, esse fato pode estar relacionado aos macronutrientes adicionados ao efluente diluído, que são minerais que auxiliam na germinação das sementes. Para a diluição a 25% o IG não mostrou efeitos letais, pois o efluente tanto antes como após o tratamento mostrou percentuais semelhantes e nenhum percentual de IG inferior a 50%.

Na Figura 25b observou-se um percentual menor de IG tanto para entrada e saída do reator. As saídas 14 e 16 tiveram IG de 0%, ou seja, nenhuma semente germinou. Neste caso, após o tratamento, o efluente poderia conter subprodutos tóxicos decorrentes do metabolismo do corante.

A Figura 25c mostrou que 11 entradas (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18 e 20) apresentam efeito letal para a diluição a 75%, ou seja, com IG menores que 50%. No entanto várias saídas (3, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20) mostram um percentual de IG maior que as entradas, mostrando que o tratamento reduziu os compostos tóxicos presentes no efluente na entrada do reator, permitindo a germinação das sementes de alface.

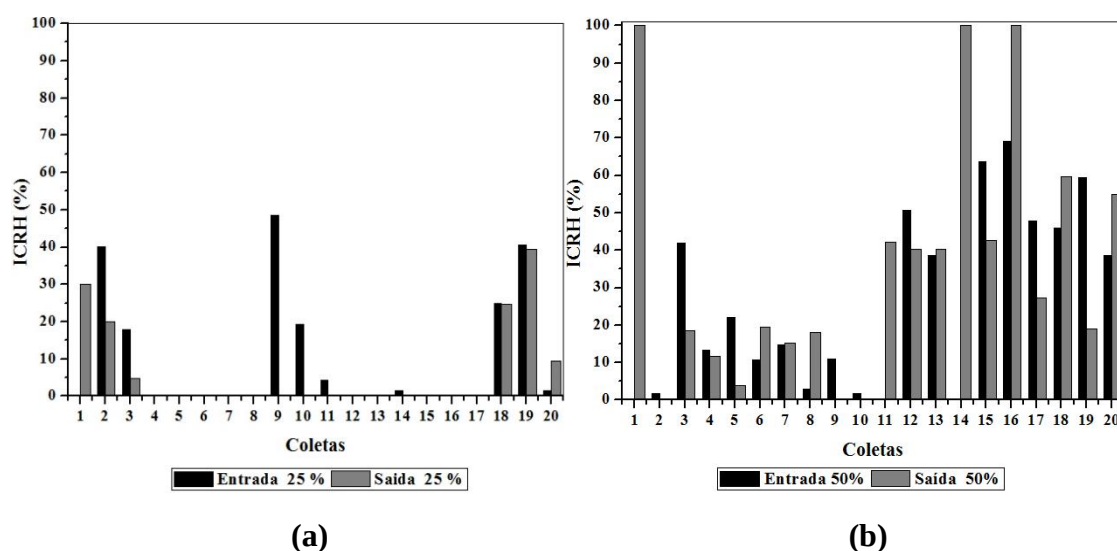
Na diluição a 100% (Figura 25d) mostrou como o efluente nas entradas do reator afetou a germinação das sementes, provavelmente pela presença de outras espécies químicas como, por exemplo, os produtos auxiliares usados na fixação do corante no tecido, pois a concentração média de corante nesta condição era inferior a de 75% . As entradas 5, 6, 7 e 11 possuem IG altos, esse fato pode está relacionado ao fato que o efluente *in natura* coletado na indústria para realização destas análises poderia estar muito diluído, pois o mesmo recebe efluentes de outros setores da indústria.

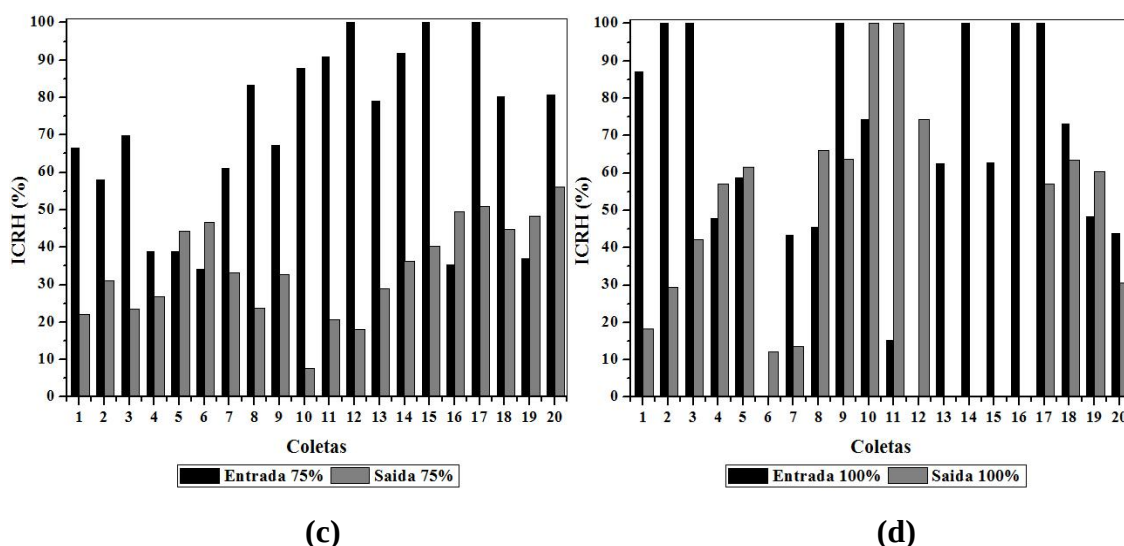
Diniz (2015) avaliou a capacidade de três fungos isolados de efluente têxtil *in natura* (chamados de FG1, FD4 e FD19) na diminuição da toxicidade através do teste germinação de sementes de alface. O experimento foi conduzido em erlenmeyers contendo 50 ml de meio Sabouraud Dextrose Broth (SDB) mais 200 µL da solução estoque do corante amarelo novacron na concentração de 1%, mantidos sob agitação durante 7 dias. O teste de germinação das sementes de alface foi conduzido nas concentrações de 100%, 50% e 25% do meio de cultura contendo o corante com e sem o crescimento dos fungos FG1, FD4 e FD19. A autora conclui que houve efeito tóxico sobre a germinação das sementes, o aumento da concentração há uma diminuição na porcentagem de germinação. O fungo FD4 apresentou maior capacidade de reduzir a

toxicidade do corante Amarelo Novacron em todas as concentrações, com menor taxa de germinação de 26,65%. O tratamento com o fungo FG1 não promoveu a redução da toxicidade do corante na concentração de 100% com uma taxa de germinação de 12,05%, enquanto que nas concentrações de 50% (TG 51,25%) e 25% (TG 75,4%) foi possível observar redução na toxicidade do corante. Diniz (2015) verificou um aumento na toxicidade após o tratamento com o fungo FD19 comparando se com o corante não tratado. Esse aumento da toxicidade pode ser atribuído a diferentes fatores como a produção de substâncias oriundas do metabolismo fúngico e a degradação parcial do corante, ocasionando a formação de compostos intermediários que podem apresentar efeito tóxico sobre a germinação das sementes ou redução nos valores de pH.

Os efeitos quantificados em relação ao alongamento da radícula e do hipocótilo são efeitos subletais, os quais são indicadores da capacidade de estabelecimento e desenvolvimento da planta. Os resultados obtidos em relação à inibição do crescimento relativo do hipocótilo das sementes de *Lactuca sativa* estavam apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*, ICRH (%) para as diluições (a) 25%, (b) 50%, (c) 75% e (d) 100% com TDH de 12h.





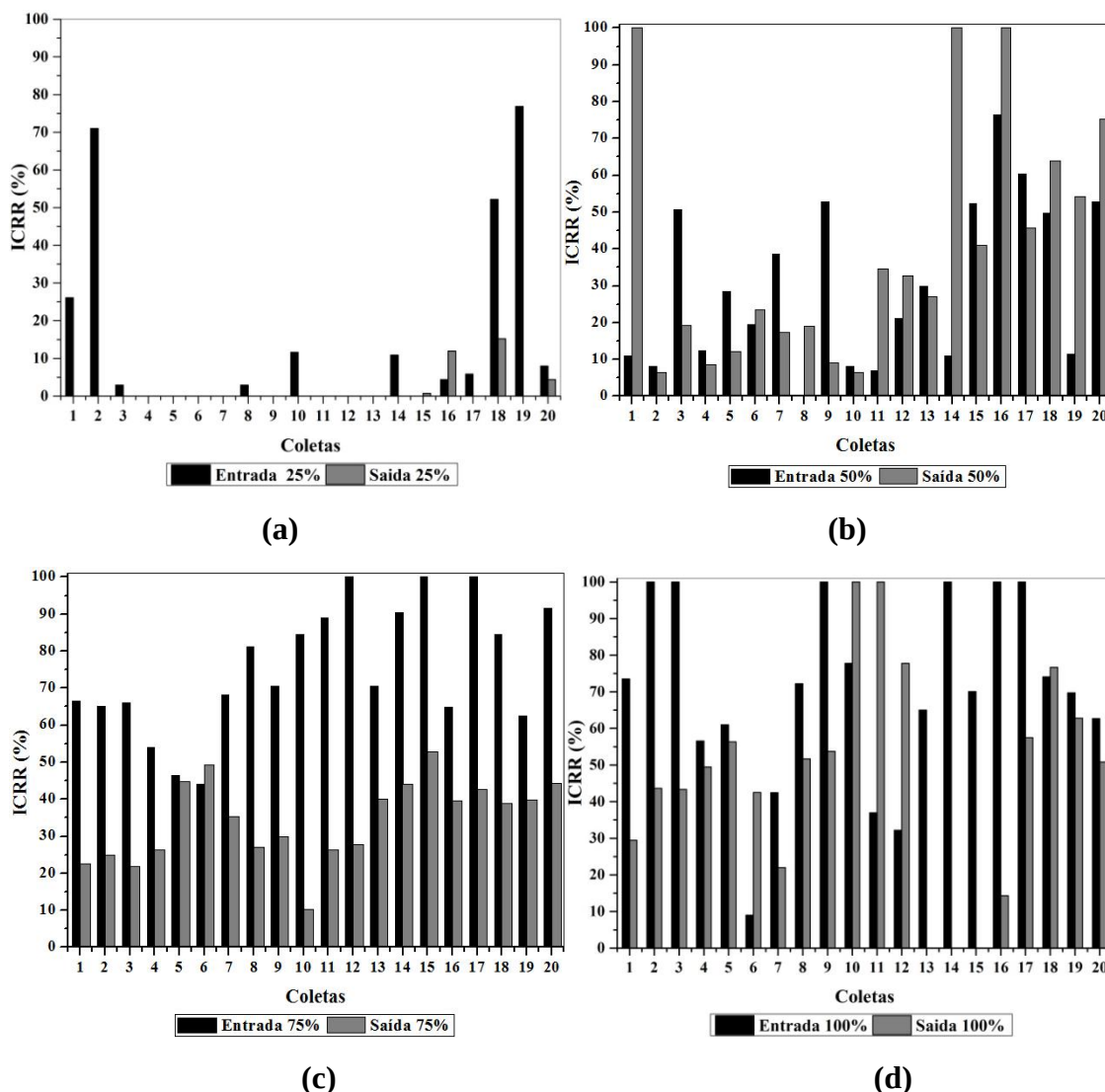
Fonte: Autor (2017).

A diluição a 25% da entrada e saída do reator não inibiu o crescimento do hipocótilo, com exceção da entrada nove com ICRH de 50%, a qual a concentração de corante era de $15,7 \text{ mg.L}^{-1}$. A diluição a 50% teve maiores percentuais de inibição do hipocótilo com as coletas 1, 14 e 16 com inibição de 100%. As substâncias presentes no efluente após o tratamento, provavelmente, estavam em quantidade suficiente para inibir o desenvolvimento do hipocótilo sem afetar a germinação das sementes.

As entradas da diluição a 75% apresentaram os maiores percentuais de inibição se comparando as outras diluições estudadas, devido às concentrações de corantes serem maiores nesta etapa, cuja média foi de $46,0 \text{ mg.L}^{-1}$. A diluição a 100% apresentou ICRH relativamente alto tanto para entradas e saídas do reator. As saídas 13, 14, 15, 16 e 17 obtiveram ICRH de 0%, ou seja, não havia substâncias tóxicas ou se existiam não foram em quantidades suficientes para inibir o crescimento do hipocótilo.

Os resultados obtidos em relação à inibição do crescimento relativo da radícula das sementes de *Lactuca sativa* estavam apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*, ICRR (%) para as diluições de (a) 25%, (b) 50%, (c) 75% e (d) 100% com TDH de 12 h.



Fonte: Autor (2017).

A diluição a 25% obteve pouca inibição do crescimento da raiz, com exceção das entradas 2, 18 e 19 que tiveram seu ICRR superior a 50%.

É importante resaltar que, embora as plantas possam apresentar os efeitos tóxicos de efluentes, os resultados podem ser afetados pelas condições nutricionais no meio.

Pires (2013) utilizou sementes de alface para avaliar a toxicidade de efluente têxtil *in natura* contendo o corante Remazol Brilliant Blue R (RBBR) após o tratamento com o fungo *Aspergillus niger* em erlenmeyers. O efluente foi tratado sem sofrer diluição, o período total do estudo foi de 40 dias. O efluente após o tratamento

sofreu diluições de 100%, 80%, 50%, 20% e 10% (v/v). A autora encontrou ausência de efeito significativo do efluente tratado nas diluições de 10% a 80% na média de germinação, relacionando a baixa concentração de compostos tóxicos. No entanto o efluente tratado sem diluição e o efluente não tratado interferiram na germinação das sementes de alface, indicando, que os componentes presentes e mais concentrados apresentaram toxicidade para as sementes. Os maiores comprimentos de raízes e radículas observados para a diluição de 80% do efluente tratado, assim como as maiores porcentagens de germinação encontradas nas diluições entre 10 a 80%. Comparativamente ao controle pode ser atribuído ao fato do efluente veicular macro e micronutrientes em quantidades significativas para a nutrição da alface.

6. CONCLUSÕES

- Não foi possível estabelecer relação entre as diferentes diluições em relação ao gradual aumento de concentração. A caracterização físico-química do efluente têxtil *in natura* bruto mostrou pH alcalino, com uma elevada variação nas concentrações de corante, DQO total e compostos nitrogenados.
- Entre as diluições estudadas de corante a 25%, 50%, 75% e 100% a remoção foi eficiente com médias de $91,3 \pm 4,0\%$, $91,5 \pm 6,9\%$, $88,2 \pm 9,9\%$ e $88,5 \pm 6,7\%$, havendo uma significativa remoção visual, de cor na maioria das coletas de saída realizadas durante a operação do reator.
- As varreduras do efluente realizadas antes e após o tratamento mostrou o desaparecimento da banda do grupo cromóforo e dos compostos aromáticos para as diluições de 25% e 50% e parcial para as diluições a 75% e 100%.
- A via de degradação biológica foi a principal forma de remoção do corante do efluente *in natura* em todas as concentrações estudadas, sendo a parcela de corante adsorvida no material suporte e à biomassa fúngica inferiores à parcela degradada pelo fungo.
- O pH do reator se manteve entre na faixa alcalina e neutra nas diluições 25% e 50% e entre a faixa acida a alcalina nas diluições a 75% e 100%.
- As eficiências de DQO foram de 85,9%, 86,5%, 88,3% e 84,2%, para as concentrações de 25%, 50%, 75% e 100%, respectivamente. Embora, as eficiências sejam próximas, mesmo com o tratamento do efluente a 75% foi mais eficaz.
- A eficiência de DQO total não foi suficiente para o efluente após o tratamento se enquadrar na legislação vigente em nível estadual. Somente algumas coletas atenderam ao padrão de lançamento em todas as concentrações estudadas. A análise de variância (ANOVA) não mostrou diferenças significativas para os percentuais de remoção de DQO total e solúvel.
- A remoção de nitrogênio amoniacal do efluente nas diluições de 25% e 50% após o tratamento atendeu aos padrões de lançamento da legislação Estadual e Federal, e resalvando algumas coletas para as diluições a 75% e 100%.

- A ANOVA mostrou diferenças entre os percentuais de remoção de nitrogênio amoniacal e o Teste de Tukey mostrou que as remoções diferentes foram 75%-25%, 75%-50% e 75%-100%.
- A contagem de fungos e bactérias no reator ao fim do período de tratamento de cada concentração estudada mostrou uma predominância de fungos, apesar da redução de fungo com o aumento do volume do efluente têxtil *in natura*.
- O teste de toxicidade com *Lactuca sativa* (alface) mostrou índice de germinações maiores para as diluições a 25% e 50%. Enquanto, as diluições a 75% e 100% inibiram a germinação das sementes.
- A inibição do crescimento do hipocótilo e da radícula foram maiores para as diluições de 75% e 100% de efluente.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, **Corantes e pigmentos -Definição**, 2012. Disponível em:
<http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_industria.asp>. Acesso em: 15 dezembro. 2016.
- ACS. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Disponível em:
<<https://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/dyes-pigments-ink.html>>. Acesso em: 30 jun. 2017.
- ADOSINDA, M.; MARTINS, M.; LEMA, N.; ARMANDO, J.D.; SILVESTRE, J.Q. Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bio-accessible reactive azo dyes. **Chemosphere**, v. 52, p.967–973, 2003.
- AGARWAL, S. History, Chemistry and Application of Indigo Dyes. 2011. Disponível em:< <http://www.denimsandjeans.com/denim/manufacturing-process/history-chemistry-andapplication-of-indigo-dye/>> Acesso em: 30 jun. 2017.
- ALMEIDA, D.;SILVA, M.;MIRANDA, R.; MACIEL, C.; GUSMÃO, N. Descoloração do corante índigo carmim e produção de lacase por fungos filamentosos. **Scientia Plena**, v. 8, n. 5, 2012.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.**Process Biochemistry**,v. 40, p. 997-1026, 2005.
- 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.
- ANASTASI, A.;PRIGIONE,V.;VARESE,G.C. Industrial dye degradation and detoxification by basidiomycetes belonging to different eco-physiological groups. **Journal of Hazardous Materials**,v. 177, p. 260–267, 2010.
- ANDRADE, M.V.F. **Biodegradação de corante têxtil por uso de reator biológico em batelada sequenciais com biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium***. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Gestão Ambiental). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceara. Fortaleza. 2013.
- ANJANEYA, O.;SANTHISHKUMAR, M.; ANAND, S. N.; KAREGOUDAR, T. B. Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, p. 782–787, 2009.
- APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20^a edição. **American Water Work Association, Water Enviroment federation**. Washington.p 953,2005.

ASAD, S.; AMOOZEGAR, M.A.; POURBABAE, A.A.; SARBOLOUKI, M.N.; DASTGHEIB, S.M.M. Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. **Bioresour. Technol**, v.98, p.2082–2088, 2007.

ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.

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

BARBOSA, B. C. A. Biorremediação de água residuária sintética têxtil por uso de tratamento biológico conjugado anaeróbio/aeróbio. 76f. Monografia de Conclusão do Curso de Tecnologia em Gestão Ambiental – IFCE - 2009

BECHTOLD, T.; BURTSCHER, E.; HUNG, Y.T. Treatment of textile wastes. In: WANG, L. K.; HUNG, Y.T.; LO, H.H.; YAPIJAKIS, C. (Eds.), **Waste Treatment in the Process Industries**. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 363–392. 2006.

BENNETT, J.W.; WUNCK, K.G.; FAISON, B.D. Use of Fungi Biodegradation. In: HURST, C.J.; CRAWFORD, R.L.; KNUDSEN, G.R.; MCINERNEY, M.J.; STETZENBACH L.D. eds. **Manual of Environmental Microbiology**. Washington: ASM Press, p. 960-971, 2002.

BILAL, M.; ASGHER, M.; PARRA-SALDIVAR, R.; HU, H.; WANG, W.; ZHANG, X.; IQBAL, H.M.N. Immobilized ligninolytic enzymes: An innovative and environmental responsive technology to tackle dye-based industrial pollutants – A review. **Science of the Total Environment**, p.576, p.646–659. 2017.

BONONI, V. L. R. Zigomicetos, Basidiomicetos e Deuteromicetos: noções básicas de taxonomia e aplicações biotecnológicas. 1ª Ed., São Paulo, Instituto de Botânica, Secretaria de Estado do Meio Ambiente. 1999.

BOZIC, M.; KOKOL V. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. **Dyes and Pigments**, v.76, p.299–309, 2008.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2005.

BRASIL, Ministério do meio Ambiente. Resolução, nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução nos 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

BINUPRIYA, A.R.; SATHISHKUMAR, M.; DHAMODARAN, K.; JAYABALAN, R.; SWAMINATHAN, K.; YUN, S.E. Liquid-phase separation of reactive dye by wood-rotting fungus: a biotechnological approach. **Biotechnology Journal**, 2, p.1014–1025, 2007.

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

CAMMAROTA, M.C.; COELHO, M.A. Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil, **Revista Química Têxtil**, n. 65, p. 40-48, 2001.

CEARÁ, Secretaria do Meio Ambiente. Resolução COEMA nº 02, de 02 de Fevereiro de 2017. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, revoga as Portarias SEMACE nº 154, de 22 de Julho de 2002 e nº 111, de Abril de 2011, e altera a Portaria SEMACE nº 151, de 25 de Novembro de 2002. Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE. 2017.

CHAGAS, E.P.; DURRANT, L.R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 29, p. 473-477, 2001.

CHANDER, M.; ARORA, D. S. Evaluation of some white-rot fungi for their potential to decolourise industrial dye. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 2, p. 192-198, 2007.

CHAVAN, R.B. Indigo dye and reduction techniques. In: PAUL, R. Denim: manufacture, finishing and applications. Woodhead Publishing Series in Textiles: Number 164. 2015.

CHO, K. S.; RYU, H. W. Biodecolorization and Biodegradation of dye by fungi: A Review. **Society for Biotechnology and Bioengineering Journal**, v. 30 nº 5, p. 203-222. 2015.

CIRJA, M.; IVASHECHKIN, P.; SCHÄFFER, A.; CORVINI, P.F.X. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). **Environ. Sci. Biotechnol**, v. 7, p. 61-78, 2008.

CONCEIÇÃO, T.A. **Estudo da produção de enzimas lignolíticas por fungos agaricomycetes cultivados em resíduos agro-industriais do estado da Bahia**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) Universidade Estadual de Feira de Santana, Bahia, 2010.

CORREA, C. A. R. **Efeito da adição do extrato de levedura na degradação de corante azo em reator UASB**. 103f. Dissertação (Mestrado), Ouro Preto, Minas Gerais, 2009.

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

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

DINIZ, G.F.D. Emprego de fungos na descoloração e redução da toxicidade de corantes têxteis. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de São João Del Rei. Sete Lagoas. 2015.

DOS SANTOS, A.B.; CERVANTES, F.J.; VAN LIER, J.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v.98, p.2369-2385.2007.

FRANCA, R.D.G.; VIEIRA, A.; MATA, A.M.T.; CARVALHO, G.S.; PINHEIRO, H.M.; LOURENÇO, N.D. Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater. **Water Research**, v.85, p.327-336, 2015.

FOURCADE, F.; DELAWARDE, M.; GUIHARD, L.; NICOLAS, S.; AMRANE, A. Electrochemical Reduction Prior to Electro-Fenton Oxidation of Azo Dyes: Impact of the Pretreatment on Biodegradability. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, p.1385-1395.2013.

FU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, X. Textiles wastewater treatment using anoxic filter bed and biological wriggle bed-ozone biological aerated filter. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3748–3753, 2011.

GAJERA, H.P.; BAMBHAROLIA, R.P.; DARSHNA, H.G.; PATEL, S.V.; GOLAKIYA, B.A. Molecular identification and characterization of novel *Hypocrea koningii* associated with azo dyes decolorization and biodegradation of textile dye effluents. **Process Safety and Environmental Protection**, v.98, p. 406–416, 2015.

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.

GHALY, A.E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.V.V.R. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **Journal Chem. Eng. Process Technol**, v. 5, p. 1-18, 2014.

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

GIARDINA, P.; FARACO, V.; PEZZELLA, C.; PISCITELLI, A.; VANHULLE, S.; SANNIA, G. Laccases: a never-ending story. *Cell. Mol. Life Sci.* v.67, p.369-385, 2010.

GLENN, J.K.; GOLD, M.H. Decolorization of several polymeric dyes by the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied Environmental Microbiology**, v. 45, p. 1741-1747, 1983.

- GRIFFIN, D. H. **Fungal physiology**. 2nd ed. New York: Wiley-Liss, 458p,1994.
- GUGLIOTTA, A. M. Utilização de basidiomicetos nativos na remoção de corantes em efluentes da indústria têxtil. Tese (Doutorado em Ciência Biológicas – Botânica). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- GUARATINI,C.C.I.;ZANONI,M.V.B.Corantes Têxteis. **Química Nova**,v.23, nº.1, p.71-78, 2000.
- GUPTA, V. K.; KHAMPARIA, S.; TYAGI, I.; JASPAL, D.; MALVIYA, A. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. **Global Journal of Environmental Science Management** Vol. 1 nº1, p. 71-94. 2015.
- HAIMI, H.; MULAS, M.; CORONA ,F.; VAHALA, R. Data-derived soft-sensors for biological wastewater treatment plants: An overview. **Environmental Modell. Softw**, v.47,p.88-107,2013.
- HASAN, M. **Dye: Technologies for colour removal**, 2011. Disponível em: <<http://publicweb.unimap.edu.my/~ppkas/home/index.php/news/articles/22-dyetechnologies-for-colour-removal>>.Acesso em:1 julh.2017.
- HUNGER, K. Industrial Dyes: chemistry, properties, applications. Frankfurt, Germany.Weinheim: Wiley-VHC. p.660 ,2003.
- HU, L.;ZENG, G.;CHEN, G.;DONG,H.;LIU, Y.;WAN,J.;CHEN,A.;GUO, Z.;YANG, M.;WU, H.;YU,Z. Treatment of landfill leachate using immobilized *Phanerochaete chrysosporium* loaded with nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials** ,v.301, p.106–118, 2016.
- JEGATHEESAN,V .;PRAMANIK,B.K.; CHEN,J .; NAVARATNA,D .; CHANG ,C.Y .; SHU ,L.Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review.**Bioresource Technology** ,v.204 ,p. 202–212,2016.
- JOHN, R. C.; NTINO, E. S.; ESSIEN, J. P. Ammonium Oxidizing Bacteria activity and Nitrification Rate in oil contaminated wetland soil under remediation with nutrient supplements leguminous plants. **Journal of Environmental Protection** Vol. 7, p. 545-553. 2016.
- JURADO,M.;MARTINEZ,A.T.;MARTINEZ,M.J.;SAPPART,M.C.N.Application of white-rot fungi in transformation, detoxification, or revalorization of agriculture wastes: role of laccase in the processes. **Comprehensive Biotechnology**,v.6,p.595-603,2011.
- KAAL ,E.J.; FIELD ,J.A.; JOYCE, T.W. Increasing ligninolytic enzyme activities in several white-rot basidiomycetes by nitrogen sufficient media, **Bioresource Technology**, v. 53, p. 133–139, 1995.
- KADAM, A.A.; TELKE, A.A.; JAGTAP, S.S.; GOVINDWAR, S.P. Decolorization of adsorbed textile dyes by developed consortium of *Pseudomonas* sp. SUK1 and *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146 under solid state fermentation. **Journal of Hazardous Materials**, v.189, p. 486-494,2011.

KALPANA, D.; VELMURUGAN, N.; SHIM, J. H.; OH, B.; SENTHIL, K.; LEE, Y. S. Biodecolorization and biodegradation of reactive Levafix Blue E-RA granulate dye by the white-rot fungus *Irpexlacteus*. **Journal of Environmental Management** Vol. 111, p. 142-149. 2012.

KAMIDA, H. Biodegradação de Efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

KANG, S.F.; YEN, H.-Y.; LIAO, C.H.; YAO, Y.C. Decolorization and mineralization of textile effluent by H₂O₂/ultraviolet processes. **Environ. Eng. Sci.**, v. 27, p. 357–363, 2010.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Nat. Sci.**, v. 4, p. 22–26. 20012.

KAPDAN, I.K.; KARGI, F.; MCMULLAN, F. Effect of environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, p. 381-378, 2000.

KAPDAN, I.K.; KARGI, F. Simultaneous biodegradation and adsorption of textile dyestuff in an activated sludge unit. **Process Biochem.** v. 37, p. 973–981, 2002.

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

KIRK, T. K.; CULLEN, D. Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry, Young, R.; Akhtar, M., eds.; John Wiley & Sons: New York, 1998.

KUMARAN, N. S.; DHARANI, G. Decolorization of textile dyes by white rot fungi *Phanerocheate chrysosporium* and *Pleurotus sajor-caju*. **Journal of Applied Technology in environmental Sanitation**. v. 1, n. 4, p. 361-370, 2011.

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

LENHARD, D. C. **Descoloração de Corantes Têxteis Reativos por Fungos Ligninolíticos e por Lacase**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual De Maringá. Paraná, 2006.

LEVIN, L.; MELIGNANI, E.; RAMOS, A.M. Effect of nitrogen sources and vitamins on ligninolytic enzyme production by some white-rot fungi. Dye decolorization by selected culture filtrates. **Bioresour Technol.** v. 101, p. 4554–4563, 2010.

LIU, C-H.; WU, J-S.; CHIU, H-C.; SUEN, S-Y.; CHU KH. Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers. **Water Research**, v. 41, p. 1491-1500. 2007.

LIU, Z.; LIU, G.; CAI, H.; SHI, P.; CHANG, W.; ZHANG, S.; ZHENG, A.; XIE Q.; MA, J. *Paecilomyces variotii*: A Fungus Capable of Removing Ammonia Nitrogen and Inhibiting Ammonia Emission from Manure. **Plos One**, 2016.

MAURYA, N.S.; MITTAL, A.K.; CORNEL, P.; ROTHER, E. Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. **Bioresour. Technol.**, v.96, p. 512–521, 2006.

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 6, p. 585-601, 2004.

MOREIRA NETO, S. L.; ESTEVES, P. J.; SANTOS, V. T. O.; PARANHOS, A. P.; VITALI, V. M.; CESCATO, F.; MACHADO, K. M. G. Novel salt and alkali tolerant neotropical basidiomycetes for dye decolorisation in simulated textile effluent. **World Journal of Microbiology Biotechnology**, v.27, p. 2665–2673, 2011.

MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A. L.; ANTEA, B. E.; ZAGHETE, M. A. Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o Ensino de Química. **Química Nova** esc. v. 37, n. 3, p. 172-179, 2015

OLIVEIRA, D. M.; LEAO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. **Química Nova**, v. 32, n. 9, 2009.

OZDEMIR, S.; CIRIK, K.; AKMAN, D.; SAHINKAYA, E.; CINAR, O. Treatment of azo dye containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor. **Bioresour. Technol.**, v. 146, p. 135–143, 2013.

PALLI, L.; GULLOTO, A.; TILLI, S.; CANIANI, D.; GORI, R.; SCOZAFFA, A. Biodegradation of 2-naphthalen sulfonic acid polymers by white-rot fungi: Scale-up into non-sterile packed bed bioreactors. **Chemosphere**, n. 164 ,p.120-127. 2016.

PAKSHIRAJAN, K.; KHERIA, S. Continuous treatment of colored industry wastewater using immobilized *Phanerochaete chrysosporium* in a rotating biological contactor reactor. **J. Environ. Manage**, v. 101, p. 118–123. 2012.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **Int. Biodeter. Biodegr.** v.59, p.73-84, 2007.

PANT, D.; SINGH, A.; SATYAWALI, Y.; GUPTA, R. K. Effect of carbon and nitrogen source amendment on synthetic dyes decolourizing efficiency of white-rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium*. **Journal of Environmental Biology**, v.29, n.1, p.79-84, 2008.

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

PATEL,V.R.;BHAAT,N.S.;BBHATT,H. Involvement of ligninolytic enzymes of *Myceliophthora vellerea* HQ871747 in decolorization and complete mineralization of Reactive Blue 220. **Chemical engineering journal**. v.233, p. 98–108.2013.

PEDROSA, I.Da cor à cor existente. 10 edição. Rio de Janeiro, SENAC Nacional – SENAC Editoras, p. 256, 2009.

PEREIRA, L.; ALVES, M.; GROHMANN, E. Dyes - environmental impact and remediation.In: Malik, A. (Ed.), Environmental Protection Strategies for Sustainable Development.Springer Science Business, p. 111–162.2012.

PIRES,J.F. **Avaliação do potencial enzimático de fungos endofíticos de *Coffea arabica* (café), sob cultivo orgânico e convencional, na remediação de efluentes têxteis**.Disseração (Mestrado em Ecologia e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas. Alfenas-MG .2013.

QUINTERO, L.; CARDONA, S. Tecnologías para La decoloración del tintes índigo e índigo carmim. **Dyna**, v. 77, n. 162, p. 371386, 2010.

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

RAMACHANDRA, T. V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R. D. Biosorption:Techniques and mechanisms. CES Technical Report 110, Centre for Ecological Sciences Indian Institute of Science, Bangalore.2009.

RASHID, A. **Indigo: The Mysterious Dye**.2010. Disponível em: <<http://denimprocessing.blogspot.in/2010/01/indigo-mysterious-dye.html>>. Acesso em : 23 de maio. 2017.

RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S. Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. **Chem. Eng. J.** v.209, p.520–530,2012.

RODIER, J. L'analyse de l'eau: eaux naturelles, euax residuales, eaux de mer. v. 1, Ed.5ed. Dunod Paris, p. 692, 1975.

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

RODRIGUES, K.; MARINHO, G. **Fungos e Águas Residuárias Industriais: uma nova tecnologia**. Fortaleza, Editora Imprima, 414p, 2012.

RODRIGUES, K. A.; SILVA, K. M. L.; MARINHO, G. M.; LIMA, P. C.; PESSOA WANDERLEY, C. R.; SILVA, G. M. Remoção de corante por uso de *Aspergillus niger* AN400 em reator em bateladas sequenciais. **Química Nova** Vol. 34 nº 7. São Paulo. 2011.

RODRIGUEZ-COUTO, S.; DOMÍNGUEZ, A.; SANROMAN, M.A. Utilisation of lignocellulosic wastes for lignin peroxidase production by semi-solid-state cultures of *Phanerochaete chrysosporium*. **Biodegradation**, v.12, p.283–289, 2001.

RODRIGUEZ-COUTO, S. Treatment of Textile Wastewater by White-rot Fungi: Still a Far Away Reality?. Textiles and Light Industrial. **Science and Technology**, v. 2, p.113-119, 2013

RODRIGUEZ-COUTO, S.; SANROMAN, M.A.; HOFER, D.; GUBITZ, G.M. Stainless steel sponge: a novel carrier for the immobilization of the white-rot fungus *Trametes hirsute* for decolourization of textile dyes. **Bioresour. Technol**, v. 95, p. 67–72, 2004.

ROSOLEN, L. A. **Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos**. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SANGEETA, P.; KHERIA, S.; PAKSHIRAJAN, K., Biodecolourization of real textile industry wastewater using white-rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium*, **Journal of Scientific and Industrial Research**, n.70, p.982-986, 2011.

SARATALE, R.; SARATALE, G.; CHANG, J.; GOVINDWAR, S. Bacterial decolourization and degradation of azo dyes: a review. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** v.42, p. 138–157, 2011.

SANTOS, C.E.D. **Influência da relação carbono/nitrogênio e da fonte de carbono no processo de nitrificação e desnitrificação simultânea em reator de leito estruturado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SANTOS, G.C. **Análise comparativa da capacidade de remoção do corante direct blue 71 em solução aquosa pelos fungos *Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus oryzae***. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas)-Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2011.

SENTHILKUMAR, S.; PERUMALSAMY, M.; JANARDHANA PRABHU, H. Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* on synthetic dye bath effluent containing Amido Black 10B. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 6, p. 845-853, 2014.

SHAH, M.P. Microbe-mediated degradation of synthetic dyes in wastewater. In: Singh, S.N. (Ed.), *Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters*. Environmental Science and Engineering. **Springer International Publishing Switzerland**, p. 205–242, 2015.

SINGH, A.D.; VIKINESWARY, S.; ABDULLAH, N.; SEKARAN, M. Enzymes from spent mushroom substrate of *Pleurotus sajor-caju* for the descolourisation and detoxification of textile dyes. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.27, p.535-545, 2011.

SOBRERO, M. S.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa L.* In: ROMERO, P. R., CANTÚ, A. M. Ensayos Toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em agua y suelo. 1 ed, Instituto Nacional de Ecología, Semarnat,México, p. 55-68, 2004.

SOLÍS, M.; SOLÍS,A.;PÉREZ,H.I.;MANJARREZ,N.;FLORES,M. Microbial Decolouration of Azo Dyes: A Review. **Process Biochemistry**, v.47 ,p.1723–1748,2012.

SONG, J.; IMANAKA, H.; IMAMURA, K.; KAJITANI, K.;NAKANISHI, K. Development of a highly efficient indigo dyeing method using indican with an immobilized β -glucosidase from *Aspergillus niger*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 110, n. 3,p. 281–287, 2010.

SPINA, F.; ROMAGNOLO, A.; PRIGIONE, V.; TIGINI, V .;VARESE, V.C. A Scaling-up Issue: the Optimal Bioreactor Configuration for Effective Fungal Treatment of Textile Wastewaters. **Journal Chemical Engineering Transactions**, v.38, p.37-42, 2014.

SPINA, F.; ROMAGNOLO, A.; ANASTASI, A.; TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; VARESE, V.C. Selection of strains and carriers to combine fungi and active sludge in wastewater bioremediation. **Journal Environmental Engineering and Management**, v.11, n.10, p.1789-1796, 2012.

STARLING, M.C.V.M. **Aplicação de foto-fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso**. Dissertação (Mestrado Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Belo Horizonte. 2016.

TAN,L.;LI,H.;NING,S.;XU,B. Aerobic decolorization and degradation of azo dyes by suspended growing cells and immobilized cells of a newly isolated yeast *Magnusiomyces ingens* LH-F1. **Bioresource Technology**,v. 158,p. 321–328,2014.

TANG, W. ;JIA, R. ; ZHANG, D. Decolorization and degradation of synthetic dyes by *Schizophyllum* sp. F17 in a novel system. **Desalination**.v. 65, p.22–27.2011.

THE STORY OF INDIGO. Disponível em:
<http://olahinc.com/denim_survival_guide/the-story-of-indigo/>. Acesso em: 3 de julho de 2017.

TWARDOKUS, R.G.Reuso de Água no Processo de Tingimento da Indústria têxtil.136p.Dissertação de Mestrado em Engenharia Química –Universidade Federal de Santa Catarina.Florianópolis.2004.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. **J. Catal**,v. 201,p. 46-59,2001.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p.154 – 168, 2012.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. 3a ed., 452 p, 2005.

VUOREMA, A. Reduction and analysis methods of indigo. University of Turku, Finland, 2008.

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

WORLD DYES & ORGANIC PIGMENTS MARKET E RESEARCH REPORT, 2015. Disponível em: < <http://www.prnewswire.com/news-releases/world-dyes--organic-pigments-market-300113681.html> >. Acesso em: 20 de junho 2016.

XUEXING, L.; XU, J.; TOLEDO, R. A.; SHIM, H. Enhanced removal of naproxen and carbamazepine from wastewater using a novel counter current seepage bioreactor immobilized with *Phanerochaete chrysosporium* under non-sterile conditions. **Bioresource Technology**. v. 197, p. 465–474, 2015.

YANG, Q.; LI, C.; LI, H.; LI, H.; Y. NING. Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor. **Biochemical Engineering Journal**. v. 43, p. 225–230, 2009.

YANG, S.; HAI, F.; NGHIEM, L.; NGUYEN, L.; RODDICK, F.; PRICE, W. Removal of bisphenol A and diclofenac by a novel fungal membrane bioreactor operated under non-sterile conditions. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** V. 85, p. 483–490. 2013.

ZAHARIA, C.; SUTEU, D. Textile organic dyes characteristics, polluting effects, and separation/elimination procedures from industrial effluents. A critical overview. In: Puzyn T, Mostrag- Szlichtyng A (eds) Organic pollutants—ten years after the Stockholm convention. Environmental and analytical update. Intech Publisher Inc., Rijeka, pp: 55–86, 2012.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**. v. 9, n. 174, p. 61-64, 2001.

ZENG, G.; Cheng, M.; Huang, D.; Lai, C.; Xu, P.; Wei, Z.; Li, N.; Zhang, C.; He, X.; He, Y. Study of the degradation of methylene blue by semi-solid-state fermentation of agricultural residues with *Phanerochaete chrysosporium* and reutilization of fermented residues. **Waste Manag.** 38, 424e430. 2015

ZHANG, H.; ZHANG, S.; HE, F.; QIN, X.; ZHANG, X.; YANG, Y. Characterization of a manganese peroxidase from white-rot fungus *Trametes* sp. 48424 with strong ability of degrading different types of dyes and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, n. 320, p. 265–277. 2016.

ZILZ, L.; SILVA, J.; PINHEIRO, A. Eficiência do melão como fonte de carbono na

remoção de nitrito em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.19 n.1, 2014.